

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXXIV.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

44

VIER UND VIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ZWANZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1838.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

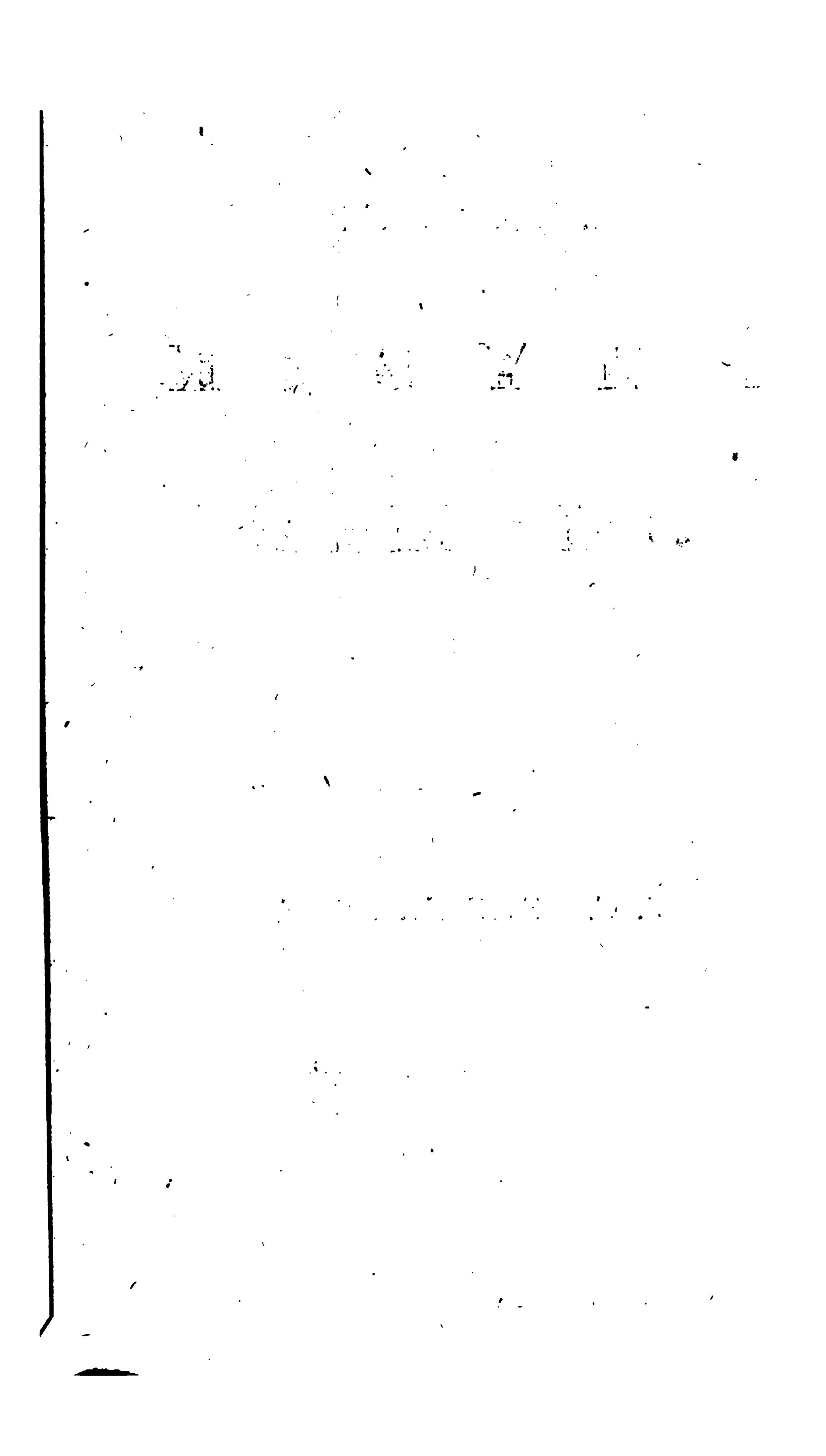
VON

J. C. POGGENDORFF.

VIERZEHNTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1838.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



I n h a l t

des Bandes XXXXIV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

Drittes Stück.

1838. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneter Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargethane Thatsache, dafs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit [1]) als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine grofse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. L. Gmelin, Fig. 1, S. 2; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 5; Fig. 6, 7, 8, S. 6; Fig. 9, S. 14; Fig. 10, S. 15; Fig. 11, S. 13 und 28; Fig. 12, S. 25. — Rudberg, Fig. 13, S. 120. — Spasky, Fig. 14, S. 168; Fig. 15, S. 170; Fig. 16, S. 172; Fig. 17, S. 174; Fig. 18, S. 176. — Naumann, Fig. 19, S. 162; Fig. 20, S. 165.

Taf. II. Brunner, Fig. 1, S. 134; Fig. 2, S. 139; Fig. 2, S. 139; Fig. 3 und 4, S. 140; Fig. 5 und 6, S. 141; Fig. 7, S. 142; Fig. 8 und 9, S. 143; Fig. 10 und 11, S. 144; Fig. 12, S. 149; Fig. 13, S. 152; Fig. 14, S. 154. — J. Müller, Fig. 15, S. 284; Fig. 16, S. 285; Fig. 17, 18, 19, S. 290. — Dove, Fig. 20, S. 592.

Berichtigungen.

Im Aufsatz von Naumann S. 162 statt Fig. 1 Taf. II l. Fig. 19 Taf. I, und S. 165 st. Fig. 2 Taf. II l. Fig. 20 Taf. I. — Im Aufsatz von Brunner S. 154 st. Fig. 13 Taf. II l. Fig. 14 Taf. II. — Im Aufsatz von Kane S. 471 Z. 23 st. im l. ein, S. 486 Z. 2 v. u. st. *Aethylhydrür* l. *Acetylhydrür*.

Drittes Stück.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. L. Gmelin, Fig. 1, S. 2; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 5; Fig. 6, 7, 8, S. 6; Fig. 9, S. 14; Fig. 10, S. 15; Fig. 11, S. 13 und 28; Fig. 12, S. 25. — Rudberg, Fig. 13, S. 120. — Spasky, Fig. 14, S. 168; Fig. 15, S. 170; Fig. 16, S. 172; Fig. 17, S. 174; Fig. 18, S. 176. — Naumann, Fig. 19, S. 162; Fig. 20, S. 165.

Taf. II. Brunner, Fig. 1, S. 134; Fig. 2, S. 139; Fig. 2, S. 139; Fig. 3 und 4, S. 140; Fig. 5 und 6, S. 141; Fig. 7, S. 142; Fig. 8 und 9, S. 143; Fig. 10 und 11, S. 144; Fig. 12, S. 149; Fig. 13, S. 152; Fig. 14, S. 154. — J. Müller, Fig. 15, S. 284; Fig. 16, S. 285; Fig. 17, 18, 19, S. 290. — Dove, Fig. 20, S. 592.

Berichtigungen.

Im Aufsatz von Naumann S. 162 statt Fig. 1 Taf. II l. Fig. 19 Taf. I, und S. 165 st. Fig. 2 Taf. II l. Fig. 20 Taf. I. — Im Aufsatz von Brunner S. 154 st. Fig. 13 Taf. II l. Fig. 14 Taf. II. — Im Aufsatz von Kane S. 471 Z. 23 st. im l. ein, S. 486 Z. 2 v. u. st. *Aethylhydrür* l. *Acetylhydrür*.

1838. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie; von Leopold Gmelin in Heidelberg.*

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneter Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargethane Thatsache, daſs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit [1]) als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine groſse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Jod u. s. w. halten + Elektricität gebunden; die sogenannten elektropositiven Stoffe, Faraday's Kationen, wie Wasserstoff und Metalle dagegen halten — Elektricität.

Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die + Elektricität des ersteren mit der — Elektricität des letzteren zu Wärme. So bilden Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung Wasser und Feuer (Taf. I Fig. 1) und man kann diesen Act als eine Zersetzung durch doppelte Affinität betrachten. Uebrigens beweisen die Versuche über die Menge der bei der Verbrennung verschiedener Stoffe entwickelten Wärme, dafs nicht alle hiebei frei werdende Wärme von der Verbindung der beiden Elektricitäten herrührt. So erzeugt, nach Despretz [1]), dieselbe Menge Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit Phosphor, Eisen, Zinn, Blei und Zink ungefähr noch einmal so viel Wärme, als bei ihrer Verbindung mit Wasserstoff. Da nun dieselbe Menge von Sauerstoff nur dieselbe Menge von + Elektricität enthalten und hiermit nur dieselbe Menge von Wärme erzeugen kann, so mufs man entweder annehmen, dafs bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff nicht alle + Elektricität des ersteren zur Wärmebildung verwendet, oder dafs bei seiner Verbindung mit Phosphor und jenen Metallen noch auf andere Weise Wärme entwickelt wird. Erstere Annahme ist in sofern unwahrscheinlich, als der Wasserstoff dem Sauerstoff so entgegengesetzt ist, und sich mit ihm zu gleichen Atomen verbindet, während bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Phosphor und jenen Metallen zum Theil mehr als ein Atom Sauerstoff auf 1 Atom der brennbaren Substanz kommt, und also gerade hier am ersten die Vermuthung zulässig wäre, dafs nicht alle + Elektricität des Sauerstoffs durch die — Elektricität der in kleiner Atomenzahl sich verbin-

1) *Annal. de chimie et de physique*, *T. XXXVII p.* 180. (Ann. Bd. XII S. 519.)

Drittes Stück.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. L. Gmelin, Fig. 1, S. 2; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 5; Fig. 6, 7, 8, S. 6; Fig. 9, S. 14; Fig. 10, S. 15; Fig. 11, S. 13 und 28; Fig. 12, S. 25. — Rudberg, Fig. 13, S. 120. — Spasky, Fig. 14, S. 168; Fig. 15, S. 170; Fig. 16, S. 172; Fig. 17, S. 174; Fig. 18, S. 176. — Naumann, Fig. 19, S. 162; Fig. 20, S. 165.

Taf. II. Brunner, Fig. 1, S. 134; Fig. 2, S. 139; Fig. 2, S. 139; Fig. 3 und 4, S. 140; Fig. 5 und 6, S. 141; Fig. 7, S. 142; Fig. 8 und 9, S. 143; Fig. 10 und 11, S. 144; Fig. 12, S. 149; Fig. 13, S. 152; Fig. 14, S. 154. — J. Müller, Fig. 15, S. 284; Fig. 16, S. 285; Fig. 17, 18, 19, S. 290. — Dove, Fig. 20, S. 592.

Berichtigungen.

Im Aufsatz von Naumann S. 162 statt Fig. 1 Taf. II l. Fig. 19 Taf. I, und S. 165 st. Fig. 2 Taf. II l. Fig. 20 Taf. I. — Im Aufsatz von Brunner S. 154 st. Fig. 13 Taf. II l. Fig. 14 Taf. II. — Im Aufsatz von Kane S. 471 Z. 23 st. im l. ein, S. 486 Z. 2 v. u. st. *Aethylhydrür* l. *Acetylhydrür*.

1838. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneter Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargethane Thatsache, dafs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit [1]) als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine grofse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Zweites Stück.

Drittes Stück.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. L. Gmelin, Fig. 1, S. 2; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 5; Fig. 6, 7, 8, S. 6; Fig. 9, S. 14; Fig. 10, S. 15; Fig. 11, S. 13 und 28; Fig. 12, S. 25. — Rudberg, Fig. 13, S. 120. — Spasky, Fig. 14, S. 168; Fig. 15, S. 170; Fig. 16, S. 172; Fig. 17, S. 174; Fig. 18, S. 176. — Naumann, Fig. 19, S. 162; Fig. 20, S. 165.

Taf. II. Brunner, Fig. 1, S. 134; Fig. 2, S. 139; Fig. 2, S. 139; Fig. 3 und 4, S. 140; Fig. 5 und 6, S. 141; Fig. 7, S. 142; Fig. 8 und 9, S. 143; Fig. 10 und 11, S. 144; Fig. 12, S. 149; Fig. 13, S. 152; Fig. 14, S. 154. — J. Müller, Fig. 15, S. 284; Fig. 16, S. 285; Fig. 17, 18, 19, S. 290. — Dove, Fig. 20, S. 592.

Berichtigungen.

Im Aufsatz von Naumann S. 162 statt Fig. 1 Taf. II l. Fig. 19 Taf. I, und S. 165 st. Fig. 2 Taf. II l. Fig. 20 Taf. I. — Im Aufsatz von Brunner S. 154 st. Fig. 13 Taf. II l. Fig. 14 Taf. II. — Im Aufsatz von Kane S. 471 Z. 23 st. im l. ein, S. 486 Z. 2 v. u. st. *Aethylhydrür* l. *Acetylhydrür*.

1838. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneter Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargethane Thatsache, daſs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit [1]) als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine groſse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. L. Gmelin, Fig. 1, S. 2; Fig. 2, 3, 4, 5, S. 5; Fig. 6, 7, 8, S. 6; Fig. 9, S. 14; Fig. 10, S. 15; Fig. 11, S. 13 und 28; Fig. 12, S. 25. — Rudberg, Fig. 13, S. 120. — Spasky, Fig. 14, S. 168; Fig. 15, S. 170; Fig. 16, S. 172; Fig. 17, S. 174; Fig. 18, S. 176. — Naumann, Fig. 19, S. 162; Fig. 20, S. 165.

Taf. II. Brunner, Fig. 1, S. 134; Fig. 2, S. 139; Fig. 2, S. 139; Fig. 3 und 4, S. 140; Fig. 5 und 6, S. 141; Fig. 7, S. 142; Fig. 8 und 9, S. 143; Fig. 10 und 11, S. 144; Fig. 12, S. 149; Fig. 13, S. 152; Fig. 14, S. 154. — J. Müller, Fig. 15, S. 284; Fig. 16, S. 285; Fig. 17, 18, 19, S. 290. — Dove, Fig. 20, S. 592.

Berichtigungen.

Im Aufsatz von Naumann S. 162 statt Fig. 1 Taf. II l. Fig. 19 Taf. I, und S. 165 st. Fig. 2 Taf. II l. Fig. 20 Taf. I. — Im Aufsatz von Brunner S. 154 st. Fig. 13 Taf. II l. Fig. 14 Taf. II. — Im Aufsatz von Kane S. 471 Z. 23 st. im l. ein, S. 486 Z. 2 v. u. st. *Aethylhydrür* l. *Acetylhydrür*.

1838. ANNALEN №. 5.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Versuch einer elektrochemischen Theorie;*
von Leopold Gmelin in Heidelberg.

Der bedeutenden Fortschritte ungeachtet, welche die Elektricitätslehre in neuerer Zeit durch die Arbeiten ausgezeichneter Forscher, unter welchen Faraday hervorragt, gemacht hat, fehlt es noch immer an einer durchgreifenden Erklärung der elektrochemischen Erscheinungen, namentlich der Elektricitätsentwicklung bei chemischen Processen und der Zersetzung von Flüssigkeiten durch elektrische Ströme. Wenigstens scheint mir die Ansicht Faraday's, als seyen elektrische und chemische Kraft identisch, weder hinreichend begründet, noch zur genügenden Erklärung der Thatsachen ausreichend. Jene Untersuchungen, und vorzüglich die von Faraday dargethane Thatsache, daſs nur bei den mit Zersetzung verknüpften chemischen Verbindungen bedeutende elektrische Ströme erregt werden, führten mich zu der Ausbildung der hier mitzutheilenden elektrochemischen Theorie, die ich jedoch in ihren allgemeinsten Zügen schon vor längerer Zeit [1]) als möglich dargestellt hatte. Sie besteht in Folgendem:

Es giebt zwei elektrische Flüssigkeiten, die mit Affinität gegen einander begabt sind, und aus deren Vereinigung die Wärme entsteht. Die wägbaren Stoffe haben sowohl Affinität gegen einander, als auch gegen die beiden Elektricitäten. Jeder einfache wägbare Stoff hält eine groſse Menge positiver oder negativer Elektricität chemisch gebunden; die sogenannten elektronegativen Stoffe, oder Faraday's Anionen, wie Sauerstoff, Chlor, Brom,

1) Handbuch der theoret. Chemie, Ausg. 3, Bd. I S. 187 unten.

Jod u. s. w. halten + Elektricität gebunden; die sogenannten elektropositiven Stoffe, Faraday's Kationen, wie Wasserstoff und Metalle dagegen halten — Elektricität.

Bei der Verbindung eines Anions mit einem Kation vereinigt sich zugleich die + Elektricität des ersteren mit der — Elektricität des letzteren zu Wärme. So bilden Sauerstoffgas und Wasserstoffgas bei ihrer Verbindung Wasser und Feuer (Taf. I Fig. 1) und man kann diesen Act als eine Zersetzung durch doppelte Affinität betrachten. Uebrigens beweisen die Versuche über die Menge der bei der Verbrennung verschiedener Stoffe entwickelten Wärme, dafs nicht alle hiebei frei werdende Wärme von der Verbindung der beiden Elektricitäten herrührt. So erzeugt, nach Despretz [1]), dieselbe Menge Sauerstoff bei ihrer Verbindung mit Phosphor, Eisen, Zinn, Blei und Zink ungefähr noch einmal so viel Wärme, als bei ihrer Verbindung mit Wasserstoff. Da nun dieselbe Menge von Sauerstoff nur dieselbe Menge von + Elektricität enthalten und hiermit nur dieselbe Menge von Wärme erzeugen kann, so mufs man entweder annehmen, dafs bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff nicht alle + Elektricität des ersteren zur Wärmebildung verwendet, oder dafs bei seiner Verbindung mit Phosphor und jenen Metallen noch auf andere Weise Wärme entwickelt wird. Erstere Annahme ist in sofern unwahrscheinlich, als der Wasserstoff dem Sauerstoff so entgegengesetzt ist, und sich mit ihm zu gleichen Atomen verbindet, während bei der Verbindung des Sauerstoffs mit dem Phosphor und jenen Metallen zum Theil mehr als ein Atom Sauerstoff auf 1 Atom der brennbaren Substanz kommt, und also gerade hier am ersten die Vermuthung zulässig wäre, dafs nicht alle + Elektricität des Sauerstoffs durch die — Elektricität der in kleiner Atomenzahl sich verbin-

1) *Annal. de chimie et de physique*, *T. XXXVII p.* 180. (Ann. Bd. XII S. 519.)

denden Körper gesättigt werden könnte. Aufserdem widersprechen jener Annahme die Versuche von Faraday, nach welchen ein Atom Metalloxyd derselben Menge von Elektricität zur Zersetzung bedarf, wie ein Atom Wasser. Daher scheinen obige Thatsachen zu der Annahme zu nöthigen, dafs der Phosphor und jene Metalle aufser —Elektricität zugleich viel Wärme chemisch gebunden enthalten, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und sich derjenigen zugesellt, welche durch die zwei Elektricitäten zusammengesetzt wird.

Bei einer solchen Verbindung von zwei Stoffen wird deshalb keine oder nur geringe Elektricitätsentwicklung wahrgenommen, weil beide Elektricitäten sich sogleich unmittelbar zu Wärme vereinigen. Die schwachen elektrischen Strömungen, welche bei solchen Verbindungen besonders Becquerel und De la Rive wahrgenommen haben, wenn sie die sich verbindenden Stoffe mit den Enden des Galvanometers verbanden, machen es jedoch wahrscheinlich, dafs sehr kleine Mengen der beiden Elektricitäten, vielleicht durch dazwischen gelagerte nicht leitende Materie an der unmittelbaren Verbindung gehindert, den weiteren Weg des Galvanometerdrahts zu ihrer Vereinigung wählen, wobei immer aus dem Anion +Elektricität und aus dem Kation —Elektricität in den Draht übergeht.

Auch die Verbindungen der einfachen Stoffe können noch + oder — Elektricität gebunden enthalten. Da z. B. in den Sauerstoffsäuren mehrere Atome Sauerstoff mit einem Atom Radical verbunden zu seyn pflegen, so reichte die — Elektricität des letzteren zur Sättigung der +Elektricität des Sauerstoffs nicht hin, und die Verbindung behält diesen Rest der +Elektricität gebunden. In den salzfähigen Metalloxyden scheint die + Elektricität des Sauerstoffs für die — Elektricität des Metalls nicht hinzureichen, und der Rest der letzteren bleibt in der Salzbasis gebunden zurück.

Betrachten wir nun die Zersetzung der Verbindungen wägbarer Stoffe theils durch Wärme, theils durch das Hinzutreten anderer wägbarer Stoffe:

Als Beispiel des ersten Falls diene die von Pouillet gefundene Thatsache, dafs beim Verdampfen einer Auflösung von Alkali in Wasser der Rückstand + Elektricität zeigt, beim Verdampfen einer Auflösung von Säure in Wasser — Elektricität. Das Wasser ist, nach der gewöhnlichen Bezeichnung, elektronegativer als ein Alkali, elektropositiver als eine Säure. Bei seiner Verbindung mit einem Alkali tritt, nach der hier vorgelegten Theorie, + Elektricität des Wassers mit — Elektricität des Alkalis zusammen. Wird ein Theil des Wassers vom Alkali durch Verdampfung getrennt, so nimmt es ohne Zweifel den gröfsten Theil der ihm zukommenden + Elektricität unmittelbar aus der Flüssigkeit mit sich, aus welcher zugleich das sich concentrirende, also gewissermafsen frei werdende Alkali — Elektricität aufnimmt; es scheint aber ein Theil des Wassers Dampfgestalt anzunehmen, bevor es die nöthige + Elektricität aufgenommen hat, und sie erst durch Zerlegung der ruhenden Elektricität der Luft völlig zu erhalten; und indem das bis zu einem gewissen Punkt vom Wasser getrennte Alkali aus der Flüssigkeit die ihm zukommende — Elektricität aufnimmt, bleibt + Elektricität in der Flüssigkeit übrig. — Eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit Wasser und Säure.

Als Beispiel einer Zersetzung durch Hinzutreten eines wägbaren Stoffs diene die in practischer Hinsicht wichtigste, die Zersetzung des Wassers durck Zink, bei Gegenwart einer Säure. Während sich hier der Sauerstoff des Wassers mit dem Zink zu Zinkoxyd vereinigt, nimmt der Wasserstoff die — Elektricität auf, die im Zink enthalten ist, und bei dessen Verbindung mit Sauerstoff frei wird, und wird so zu Wasserstoffgas wieder hergestellt. Auch diese Zersetzung kann als durch dop-

pelte Affinität hervorgebracht angesehen werden (Taf. I Fig. 2).

Bei diesem Processe, den wir als einen *rein chemischen Procefs* unterscheiden wollen, wird keine Elektricitätsentwicklung wahrgenommen, weil die aus dem Zink freiwerdende —Elektricität unmittelbar an den Wasserstoff übertritt, und von diesem gebunden wird. Hierbei mufs, während das Sauerstoffatom des sich zersetzenden Wassers einen Punkt des Zinks berührt, das Wasserstoffatom des Wassers den zunächst liegenden berühren, um aus dem Zink die —Elektricität aufnehmen zu können; denn befände sich das Sauerstoffatom zwischen dem Zink und dem Wasserstoffatom (Taf, I Fig. 3), so würde hierdurch die Ueberführung der — Elektricität vom Zink zum Wasserstoff gehindert oder erschwert werden, da der Sauerstoff als ein Nichtleiter zu betrachten ist.

Befindet sich in der wäfsrigen Flüssigkeit neben dem Zink Kupfer, beide metallisch verbunden (Taf. I Fig. 4), so tritt die *galvanisch-chemische* Wirkung ein; es entwickelt sich nämlich das Wasserstoffgas (einem grofsen Theile nach), statt am Zink, am Kupfer, und es geht +Elektricität vom Kupfer durch die metallische Verbindung zum Zink, oder, was dasselbe ist, —Elektricität vom Zink zum Kupfer. Diese galvanisch-chemische Wirkung ist folgendermafsen zu erklären: Die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt, dafs sich die Sauerstoffatome des zunächstliegenden Wassers dem Zink zukehren, um sich an möglichst vielen Punkten mit dem Zink zu vereinigen. Ohne Zweifel pflanzt sich diese Stellung der Atome des Wassers vom Zink bis zum Kupfer fort, so dafs immer ein Wasserstoffatom des einen Wasseratoms neben ein Sauerstoffatom des anderen Wasseratoms kommt (Taf. I Fig. 5). Indem sich nun alle Sauerstoffatome gegen das Zink richten, ist das Wasserstoffatom des das Zink berührenden Wassers durch ein Sauerstoffatom vom Zink getrennt. Während sich nun die-

ses Sauerstoffatom mit dem Zink vereinigt, und als Zinkoxyd in der Säure löst, tritt das freigewordene Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom des nächsten Wasseratoms, und so weiter in der ganzen Reihe der Wasseratome zwischen der Zinkfläche und der Kupferfläche, so dafs an letzterer ein Wasserstoffatom frei wird. Nunmehr befinden sich alle Wasserstoffatome des Wassers dem Zink und alle Sauerstoffatome dem Kupfer zugekehrt (Taf. I Fig. 6); allein die Affinität des Zinks zum Sauerstoff bewirkt augenblickliche Umdrehung sämmtlicher Wasseratome um einen halben Kreis, so dafs jetzt wieder die Sauerstoffatome dem Zink zugekehrt sind, und der vorige Procefs, d. h. Bildung von Zinkoxyd, Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in den Wasseratomen und Freiwerden des Wasserstoffs am Kupfer, erfolgt von Neuem, hierauf wieder Umdrehung der Wasseratome um einen halben Kreis u. s. f. Diese Umdrehungen der Wasseratome um einen halben Kreis erfolgen wahrscheinlich abwechslungsweise nach entgegengesetzten Richtungen, so dafs man annehmen kann, die sich gegen die Zinkfläche begebenden Sauerstoffatome und die sich gegen die Kupferfläche begebenden Wasserstoffatome drehen sich in Schlangenlinien um einander (Taf. I Fig. 7), kurz, um mich möglichst deutlich auszudrücken, so auffallend auch der Vergleich erscheinen mag, sie machen die Bewegung, die beim Tanz die grofse Chaine genannt wird. Es ist also die Erscheinung des Wasserstoffs an der Kupferfläche auf ähnliche Weise von einer Uebereinanderschiebung der Atome abzuleiten, wie diese schon längst Grotthufs und W. Henry bei der Zersetzung wäfsriger Flüssigkeiten durch elektrische Ströme angenommen hatten, nur dafs die schlangenförmige Durcheinanderschiebung naturgemäfser seyn möchte, als die von jenen Gelehrten angenommene gerade Uebereinanderschiebung.

Das an der Kupferfläche sich abscheidende Was-

serstoffatom erhält die zu seinem Bestande nöthige — Elektricität auf einem Umweg, indem die aus dem Zink, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff freiwerdende — Elektricität aus diesem durch den metallischen Leiter zum Kupfer und so zum Wasserstoff übergeht; oder, was dasselbe ist, der Wasserstoff nimmt aus der ruhenden Elektricität des Kupfers die — Elektricität auf, während die + Elektricität der — Elektricität des Zinks entgegengeht und sich mit dieser ausgleicht. Es geht — Elektricität vom Zink durch den Leiter zum Kupfer, oder, was dasselbe ist, + Elektricität vom Kupfer durch den Leiter zum Zink.

Somit kommen bei der galvanisch-chemischen Wirkung zwei Schwierigkeiten in Betracht, von welchen man voraussetzen sollte, daſs sie die galvanisch-chemische Wirkung hindern müſsten; nämlich die Uebereinanderschiebung der Atome in der Flüssigkeit, und der weite Weg, den die — Elektricität im metallischen Leiter zu machen hat. Letztere Schwierigkeit ist bei der groſsen Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit welcher die Elektricität die Metalle durchdringt, kaum anzuschlagen. Die Schwierigkeit der Uebereinanderschiebung kann bei der Beweglichkeit der Theile einer Flüssigkeit ebenfalls nicht für bedeutend erachtet werden; doch zeigt sich ihr Einfluſs in sofern deutlich, als, je dicker die Schicht der Flüssigkeit zwischen beiden Metallen ist, sich die galvanisch-chemische Wirkung, und also die Entwicklung des Wasserstoffgases am Kupfer, um so geringer äuſsert, und daher die galvanischen Apparate um so kräftiger sind, je kleiner die Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Metallen.

Diese beiden Schwierigkeiten werden, wie gesagt, überwunden durch die Affinität des Zinks zum Sauerstoff, wodurch alle Sauerstoffatome dem Zink genähert, die Wasserstoffatome abgewendet werden, und wodurch also der unmittelbare Uebergang der im Zink freiwerdenden — Elektricität zum Wasserstoff, der von dem

Zink durch ein Sauerstoffatom getrennt ist, erschwert wird. Die —Elektricität macht leichter den Umweg durch's Kupfer, und die Atome schieben sich leichter übereinander, als die —Elektricität vom Zink durch das Sauerstoffatom zum Wasserstoff tritt.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich zugleich die schnellere Oxydation und Auflösung des Zinks, wenn es mit Kupfer in Berührung steht, weil dann das Zink an allen Punkten seiner Oberfläche den Sauerstoff aufnehmen kann, während es bei Abwesenheit des Kupfers an vielen Punkten seiner Oberfläche auch mit dem Wasserstoff in Berührung treten müfste, um ihm die — Elektricität abzutreten.

Eben so erklärt sich hieraus der Schutz, welchen ein sogenanntes elektropositives Metall, wie Zink, einem elektronegativeren, wie Kupfer, in einer Flüssigkeit gewährt. Denn die gröfsere Affinität des ersteren gegen die elektronegativen Bestandtheile der Flüssigkeit, wie Sauerstoff, Säuren u. s. w. bewirkt, dafs sich sämmtliche Atome dieser elektronegativen Bestandtheile gegen dasselbe und alle Atome der elektropositiven Bestandtheile, wie Wasserstoff, Alkalien u. s. w., gegen das elektronegativere Metall richten, dieses also mit dem Sauerstoff, Säuren u. s. w. aufser Berührung gesetzt wird, also auch keine Verbindung damit eingehen kann.

Dem oben ausgesprochenen Grundsatze entgegen, dafs die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung bedingt, diejenige überwiegt, durch welche die rein chemische Wirkung hervorgebracht wird, bemerkt man allerdings meistens, dafs sich beide Wirkungen zugleich äufsern, dafs z. B. sich nicht blofs am Kupfer, sondern zugleich auch am Zink Wasserstoffgas entwickelt. Die Ursache dieser Erscheinung ist von De la Rive [1]) ermittelt worden; nach seinen Versuchen löst sich gereinigtes

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIX S. 221.

Zink viel langsamer in verdünnter Schwefelsäure, als käufliches, sofern letzteres kleine Mengen fremdartiger Metalle enthält; daher auch gereinigtes Zink durch Zusammenschmelzen mit geringen Mengen anderer Metalle schneller löslich wird. Die hierdurch erzeugten Legirungen sind stellenweise durch das übrige Zink vertheilt, ziehen den Sauerstoff des Wassers weniger kräftig an, so daſs sich an diesen Stellen der Zinkfläche der Wasserstoff anlagert, um die —Elektricität aufzunehmen. Somit ist auch die rein chemische Wirkung, streng genommen, einem groſsen Theile nach galvanisch-chemisch, nur daſs sie sich nicht an zwei getrennten Metallen, sondern an verschieden gearteten Stellen eines und desselben Metallstücks äuſsert. Je geringere Affinität die beigemengten Legirungen gegen den Sauerstoff äuſsern und je mehr sie betragen, desto mehr muſs sich diese *örtliche galvanisch-chemische Wirkung*, und also Entwicklung des Wasserstoffs am Zink einstellen; und dieses wird zunehmen bei vergröſserter Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen Zink und Kupfer, womit die Schwierigkeit der Uebereinanderschiebung vermehrt wird.

Wie mit Zink, Wasser und Kupfer, verhält es sich in allen übrigen Fällen, wo zwei sich berührende Leiter in einer Flüssigkeit befindlich sind, und der eine dieselbe durch Aneignung eines ihrer Bestandtheile zersetzt. Jedesmal führt derjenige Leiter, welcher aus der Flüssigkeit den sogenannten elektronegativeren Bestandtheil, das Anion, aufnimmt, zum andern durch die metallische Verbindung —Elektricität über und an diesem letzteren setzt sich der ausgeschiedene elektropositive Bestandtheil der Verbindung, das Kation, ab. Kurz dasjenige Metall, welches von der Flüssigkeit angegriffen wird, d. h. Sauerstoff, Chlor, Schwefel oder einen ähnlichen elektronegativen Stoff aufnimmt, verhält sich, nach dem gewöhnlichen Ausdruck, als das elektropositive. Dieses beweisen fast alle Versuche ausgezeichneter Physiker, von

denen ich vorzüglich De la Rive[1]) und Fechner[2]) nenne. Einzelne Ausnahmen, wie sie De la Rive bei Anwendung von zwei Flüssigkeiten fand, dürften, nach der hier vorgelegten Theorie, auch wohl eine genügende Erklärung erhalten.

Die mehrfach beobachteten Umkehrungen des elektrischen Stroms scheinen vorzüglich dann zu erfolgen, wenn sich das sogenannte elektropositive Metall durch Aufnahme von Bestandtheilen der Flüssigkeit mit einer äufserst dünnen, aber festen Schicht bedeckt, welche die fernere Wirkung des darunterliegenden Metalls auf die Flüssigkeit hindert, wo dann das elektronegativere Metall seine schwächere Affinität zum elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit geltend macht. So möchte sich Blei neben Kupfer in Salpetersäure mit salpetersaurem Bleioxyd, und Eisen mit wasserfreiem Eisenoxyd[3]) überziehen.

Wenn es sich findet, dafs Zink mit Platin eine stärkere elektrische Strömung bewirkt, als mit Kupfer, und mit diesem eine stärkere, als mit Eisen, so ist dieses aus der verschiedenen Affinität dieser drei Metalle gegen den Sauerstoff zu erklären, vermöge welcher sie mit verschiedener Kraft die Sauerstoffatome gegen sich zu richten

1) *Mem. de la soc. de phys. de Geneve*, *T. IV p.* 285. (Annal. Bd. XV S. 98 und 122, Bd. XXXVIII S. 506 und Bd. XXXX S. 355 und 515.)

2) Schweigg. Journal, Bd. LIII S. 129.

3) Faraday's Erklärung der Versuche von Schönbein, Wetzlar u. A. über die Wirkung der concentrirten Salpetersäure auf Eisen scheint mir die genügendste. Das durch dieselbe erzeugte, dem Eisenglanz zu vergleichende Eisenoxyd zeigt eine ähnliche Schwerlöslichkeit, wie das durch Salpetersäure erzeugte Zinnoxyd. In diesem schwerlöslichen Zustande erhält man das Eisenoxyd als ein dunkelrothes Pulver, wenn man gepulverten Kupferkies erst mit wenig concentrirter Salzsäure, dann allmälig mit viel concentrirter Salpetersäure übergiefst, das Gemisch einige Tage sich selbst überläfst und zuletzt erwärmt. Das erzeugte Eisenoxyd löst sich erst bei mehrtägigem *Kochen in Salzsäure auf.*

suchen, und also in verschieden hohem Maafse dem Zink entgegenwirken, so dafs dieses blos im Verhältnisse dieser Kraftdifferenz sich des Sauerstoffs zu bemächtigen vermag, und daher bei Platin in derselben Zeit mehr Sauerstoff aufnimmt und mehr Elektricität entwickelt, als beim Kupfer oder Eisen, vorausgesetzt, dafs diese Metalle gleich blank sind, und gleiche Oberfläche haben, denn diese beiden Umstände haben wegen der Ueberführung der —Elektricität zum Wasserstoff Einflufs auf die galvanisch-chemische Wirkung.

Mangan- und Blei-Hyperoxyd verhalten sich deshalb als sehr elektronegative Stoffe, weil sie Sauerstoff an den Wasserstoff abtreten, welcher an ihnen frei wird, und weil diese Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff die Uebereinanderschiebung begünstigt; das mehr oder weniger reducirte Mangan oder Blei nimmt dann die —Elektricität auf.

Es behält daher auch nach dieser Theorie die elektrische Spannungsreihe der Metalle ihren Werth, nur dafs, wie bereits mehrfache Versuche dargethan haben, diese Reihe sich je nach der Natur der Flüssigkeiten abändert, weil hiernach bald das eine, bald das andere Metall geneigter ist, den sogenannten elektronegativen Bestandtheil der Flüssigkeit aufzunehmen.

Hiermit wären die Erscheinungen der *gewöhnlichen einfachen galvanischen Kette* beleuchtet, oder des Falls, wo zwei Metalle unter sich und zugleich mit einer Flüssigkeit in Berührung sind. Wenden wir uns weiter zu der Bucholz'schen *Kette* oder dem Fall, wo ein Metallstück von zwei sich berührenden verschiedenen Flüssigkeiten zugleich umgeben ist, und darauf chemisch einwirkt. Zuerst fand Bucholz [1]), dafs, wenn man auf eine noch warme, nicht ganz gesättigte Lösung von Zinn in Salzsäure Wasser giefst, so dafs oben eine sehr verdünnte Lösung entsteht, und ein Stück Zinn in beide Flüs-

1) Gehlen, Neues allgemein. Journ. der Chemie, Bd. III S. 324 und 423.

sigkeiten eintaucht, sich in der oberen Schicht Zinn an das Zinnstück absetzt, während sich Zinn in der unteren Schicht auflöst. Hier ist anzunehmen, dafs, wiewohl die Affinität des Zinns zum Sauerstoff an und für sich überall dieselbe ist, diese doch in der unteren *warmen* und *concentrirten* Schicht durch die hier stärker einwirkende prädisponirende Affinität der Salzsäure zum Zinnoxydul gesteigert ist, dafs daher wieder durch Uebereinanderschieben der Zinn- und Sauerstoffatome des bereits gelösten Zinnoxyduls unten Sauerstoff an das Zinn tritt, welches als Oxydul die concentrirtere wärmere Säure sättigt, während sich in der oberen Schicht die durch Uebereinanderschiebung frei gemachten Atome Zinn absetzen und hier die —Elektricität aufnehmen, welche in dem unteren Theil des Zinnstabes durch Oxydation des Zinns frei wird.

Ferner fand Bucholz [1]), dafs ein Kupferstab, unten in wäfsrigem, neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd, oben in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure befindlich, sich oben auflöst und unten mit metallischem Kupfer bedeckt. Hier bewirkt die freie Säure in der oberen Schicht durch prädisponirende Affinität zum Kupferoxyd, Oxydation des Kupfers durch den Sauerstoff des Wassers, dessen Wasserstoffatom, durch Uebereinanderschiebung in die untere Flüssigkeit gelangt, hier den Sauerstoff des Kupferoxyds aufnimmt, und das Kupfer metallisch am Stabe ausscheidet, wo es die durch die Oxydation im oberen Theil frei gewordene —Elektricität aufnimmt. Auf dieselbe Weise erklärt sich die von Bucholz beobachtete Fällung des Silbers aus wäfsrigem salpetersauren Silberoxyd an einen Silberstab, und des Bleis aus salpetersaurem Bleioxyd an einen Bleistab, wenn die obere Schicht aus verdünnter Salpetersäure besteht. Die Wirkung in diesen Fällen wird so lange dauern; bis die untere Säure so

1) Gehlen, Journ. f. Chemie, Physik u. Mineralogie, Bd. V S. 127.

viel Oxyd verloren, und die obere Säure so viel Oxyd aufgenommen hat, dafs in beiden Schichten das Oxyd zur Säure in gleichem Verhältnifs steht, wofern nicht die verschiedene Verdünnung eine kleine Abweichung bedingt.

Einige andere von Bucholz beobachtete Fälle, z. B. dafs, wenn die untere Schicht aus neutralem salpetersauren oder schwefelsauren Kupferoxyd und die obere aus reinem Wasser besteht, der Kupferstab sich ebenfalls oben oxydirt, und unten mit reducirtem Kupfer bedeckt, verdienen erst noch eine genauere Prüfung nach allen Umständen. Besonders scheint mir die Schichtung der zwei Flüssigkeiten über einander nicht mit einer solchen Vorsicht vorgenommen worden zu seyn, dafs sich nicht dem Wasser etwas Metalllösung beigemischt und dasselbe in eine verdünnte Lösung verwandelt hätte. Wenn man z. B. in den einen Schenkel und den unteren Theil der unten näher zu beschreibenden Schenkelröhre (Taf. I Fig. 11) eine Lösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt, und in den andern Schenkel Wasser, mit der Vorsicht, dafs keine Vermischung eintritt, und dann in die Flüssigkeit beider Schenkel die zwei Enden eines Kupferdrahts eintaucht, so erfolgt keine Auflösung des Kupfers im Wasser und keine Reduction desselben in der Kupferlösung, aufser wenn man dem Wasser etwas Säure oder etwas Kupferlösung beimischt.

Die Erklärung von Zamboni's zweielementiger Säule bleibe vor der Hand ausgesetzt, theils weil sie nur einen schwachen und schnell vorübergehenden elektrischen Strom liefert, theils weil dessen Richtung von Zamboni und von Erman entgegengesetzt angegeben wird, und Wetzlar's Versuche (Schweigg. Journal, Bd. LVIII S. 302) diese Erscheinung überhaupt zweifelhaft machen.

Bei den, namentlich von De la Rive beobachteten elektrischen Strömungen, blos durch Berührung von zwei

Flüssigkeiten, wie Vitriolöl und Salpetersäure, hervorgebracht, ist ebenfalls eine Uebereinanderschiebung der Säuren und des Wassers denkbar.

Die Verstärkung des elektrischen Stroms durch Vervielfältigung der Plattenpaare, wie sie in den Volta'schen Apparaten stattfindet, erklärt sich folgendermaſsen:

Nehmen wir vor der Hand an, daſs sich zwei Plattenpaare in zwei mit Flüssigkeit gefüllten Zellen befinden, und daſs das Kupfer der Zelle 1 mit dem Zink der Zelle 2 metallisch verbunden ist (Taf. I Fig. 9). So lange die Kette nicht geschlossen, also das Zink der Zelle 1 mit dem Kupfer der Zelle 2 nicht verbunden ist, so ist fast blos die reine chemische Wirkung möglich. Zwar könnte das Zink der Zelle 2 die in ihr freiwerdende — Elektricität in das Kupfer der Zelle 1 überführen, aber da die im Zink der Zelle 1 freiwerdende — Elektricität keinen anderen Ausweg hat, als unmittelbar an den Wasserstoff der Zelle 1, so wird dieser hier am Zink entwickelt, und da der in der Zelle 2 freiwerdende Wasserstoff die ihm gebührende — Elektricität nicht von der einzeln stehenden Kupferplatte dieser Zelle erhalten kann, so muſs er ihn unmittelbar von dem Zink aufnehmen, sich also ebenfalls an diesem entwikkeln. Aber selbst bei ungeschlossener Kette ist eine ganz schwache galvanisch-chemische Wirkung anzunehmen, vermöge welcher eine sehr geringe Menge Wasserstoff der Zelle 1 an das Kupfer derselben tritt, und — Elektricität vom Zink der Zelle 2 aufnimmt, und eben so ein sehr geringer Theil des in der Zelle 2 freiwerdenden Wasserstoffs an das Kupfer derselben tritt, aus dessen ruhender Elektricität — Elektricität aufnimmt und + Elektricität frei macht. Hierdurch entsteht eine bei zwei Zellen nur äuſserst schwache elektrische Ladung, bei welcher das Kupfer der Zelle 2 wenig + Elektricität, und das Zink der Zelle 1, weil sich an diesem nicht al-

ler Wasserstoff dieser Zelle entwickelte, und also von der frei gewordenen —Elektricität ein kleiner Theil übrig bleibt, wenig —Elektricität enthält. Die Ursache dieser, wenn gleich sehr schwachen, Ladung ist wiederum in der Affinität des Zinks gegen den Sauerstoff zu suchen, wodurch die Sauerstoffatome gegen das Zink gekehrt und der Uebergang der — Elektricität vom Zink zum Wasserstoff erschwert wird, welche Kraft, da sie doppelt, an zwei Zinkplatten zugleich wirkt, sogar die Zersetzung von etwas ruhender Elektricität im Kupfer der zweiten Zelle veranlafst. Mit der Zunahme der Plattenpaare und Zellen wirkt diese Kraft in immer gröfserer Intensität, so dafs im äufsersten Kupfer immer mehr +Elektricität frei gemacht wird, und sich im äufsersten Zink immer mehr —Elektricität anhäuft.

Wird dagegen der aus zwei Plattenpaaren bestehende Apparat geschlossen (Taf. I Fig. 10), dann ist die galvanisch-chemische Wirkung in vollem Maafse möglich. Der Wasserstoff der Zelle 1 nimmt die —Elektricität auf, die ihm vom Zink der Zelle 2 durch das Kupfer der Zelle 1 zugeführt wird, und entwickelt sich an diesem; und der Wasserstoff der Zelle 2 nimmt vom Kupfer dieser Zelle die — Elektricität auf, die dieses vom Zink der Zelle 1 mittelst des Schliefsungsdrahts erhält. Da oben angenommen wurde, dafs bei einem Plattenpaar die Kraft, welche die galvanisch-chemische Wirkung veranlafst, gröfser ist, als die sich dieser Wirkung entgegensetzenden Hindernisse, so mufs bei zwei Plattenpaaren und zwei Zellen diese die galvanisch-chemische Wirkung bedingende Kraftdifferenz doppelt so grofs seyn, da hier zwei Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, nach derselben Richtung wirken. Die Folge hievon mufs seyn:

1) Dafs in beiden Zellen gleichmäfsig die rein chemische Wirkung (in Vergleich mit einer Zelle) ab- und die galvanisch-chemische Wirkung zunimmt.

2) Dafs der erzeugte elektrische Strom, der sich durch den Schliefsungsdraht begiebt, kräftiger ist, und Hindernisse, die sich seinem Durchgange entgegensetzen, eher überwindet, also eine gröfsere Spannung besitzt.

Mit Vermehrung der Plattenpaare und Zellen müssen diese beiden Erfolge in immer gröfserem Maafse eintreten, die rein chemische Wirkung mufs bei geschlossener Kette am Ende beinah aufhören, und die Spannung des elektrischen Stroms einen solchen Grad erhalten, dafs er die Luft in Funken zu durchschlagen vermag.

Aus Faraday's trefflichen Untersuchungen geht hervor, dafs, wie grofs auch die Zahl der Plattenpaare sey, die durch den Schliefsungsdraht strömende Elektricität nie ganz so viel Atome Wasser zu zersetzen vermag, als in derselben Zeit in einer einzigen Zelle des Apparats Atome Wasser zersetzt oder Atome Zink oxydirt werden; dafs also die Menge der durch den Schliefsungsdraht gehenden Elektricität immer unter derjenigen bleibt, die durch Oxydation des Zinks in einer einzigen Zelle erzeugt werden würde, wenn nicht neben der galvanisch-chemischen Wirkung auch noch die rein chemische Wirkung stattfände; dafs sich jedoch mit Vermehrung der Plattenpaare die erhaltene Elektricität immer mehr diesem Punkt nähert. Diese Erfahrung entspricht ganz der hier vorliegenden Theorie; denn wie viel Plattenpaare man auch verbinden möge, so kann doch immer nur die — Elektricität der äufsersten Zinkplatte durch den Schliefsungsdraht zur äufsersten Kupferplatte übergehen; sämmtliche in den übrigen Zellen entwickelte — Elektricität gelangt nicht in den Schliefsungsdraht, sondern geht nur vom Zink zum Kupfer der nächsten Zelle über, um sich hier mit dem daselbst entwickelten Wasserstoff zu vereinigen. So viel Plattenpaare und Flüssigkeitsschichten, so viel getrennte Strömungen finden statt, und wenn man eine sich berührende Kupfer- und Zinkplatte an irgend ei-

einem Orte des Apparats trennt, und durch einen Schliefsungsdraht vereinigt, so erhält man in diesem dieselbe Strömung, wie in dem Schliefsungsdraht der Pole, und die beiden getrennten Platten können nun als die zwei Pole betrachtet werden. In jedem Theil des Apparats mufs die Menge der von der Zinkplatte zur Kupferplatte strömenden Elektricität gleich grofs seyn; denn wollte man z. B. annehmen, in einer mittleren Zelle finde eine stärkere galvanisch-chemische Wirkung statt, als in den zwei benachbarten Zellen, so würde einerseits der in der mittleren Zelle an das Kupfer tretende Wasserstoff nicht genug —Elektricität aus der Zelle rechts erhalten, und andererseits würde zum Kupfer der Zelle links mehr —Elektricität gelangen, als der daselbst ausgeschiedene Wasserstoff nöthig hat. Es reguliren sich daher die Wirkungen in den verschiedenen Zellen wechselseitig, so dafs in allen die galvanisch-chemische Wirkung gleich grofs ist. Der Nutzen der gröfseren Zahl von Plattenpaaren besteht also, wie bemerkt, darin, dafs die galvanisch-chemische Wirkung immer mehr die Oberhand erhält über die rein chemische (oder wohl richtiger, wegen der Heterogenität des käuflichen Zinks, über die *örtlich* galvanisch-chemische), und dafs dadurch die Menge der circulirenden Elektricität etwas vermehrt wird, jedoch *höchstens* bis zu dem oben angegebenen Punkte, und darin, dafs die circulirende Elektricität mit um so gröfserer Kraft ihren Weg durchläuft und Hindernisse auf demselben überwindet, kurz eine um so gröfsere Spannung besitzt, je mehr Zinkplatten zugleich, vermöge ihrer Anziehung zum Sauerstoff, die galvanisch-chemische Wirkung geltend zu machen suchen.

Als Extreme der durch chemische Elektricität wirkenden Apparate lassen sich einerseits Hare's Deflagrator und ähnliche Apparate, andererseits die Zamboni'sche oder sogenannte trockne Säule betrachten. Erstere, aus einem einzigen Plattenpaare von sehr grofser Ober-

fläche bestehend, äufsern, wegen der grofsen Menge der circulirenden Elektricität alle die Wirkungen am auffallendsten, bei welchen der elektrische Strom keine Hindernisse auf seinem Wege zu überwinden hat, also keiner grofsen Spannung bedarf, wie dieses Faraday genügend auseinandergesetzt hat. Bei der Zamboni'schen Säule kann die Menge der Elektricität nur gering seyn, theils wegen der gewöhnlich nur geringen Oberfläche der einzelnen Plattenpaare, theils, und vorzüglich, wegen der geringen chemischen Wirkung, welche die kleine Menge Feuchtigkeit in den Papierscheiben auf das oxydirbarere Metall ausübt; aber die grofse Zahl der Paare kann der entwickelten Elektricität eine grofse Spannung ertheilen. Ist die Säule nicht geschlossen, so tritt in längerer Zeit die oben auseinandergesetzte Anhäufung von Elektricität in den Polplatten ein, von geringer Menge, aber hinreichender Spannung, um bei der Schliefsung Funken zu geben. Der hierauf folgende Strom kann wegen der geringen chemischen Wirkung der wenigen Feuchtigkeit auf das Metall nur unbedeutend seyn.

Die Zersetzung der zusammengesetzten Flüssigkeiten durch einen galvanischen Strom erklärt sich nach den dargelegten Grundsätzen folgendermafsen:

Die der Zersetzung fähigen Flüssigkeiten sind wenigstens für elektrische Ströme von so geringer Spannung, wie sie durch Volta'sche Apparate von wenigen Plattenpaaren erzeugt werden, Isolatoren, und gestatten den Durchgang der Elektricität entweder gar nicht, oder, wie es durch Faraday's Versuche wahrscheinlich wird, gegen welche jedoch die neueren von Hrn. Andrews [1]) sprechen, nur in sehr geringem Grade. Die Zersetzung ist zu erklären aus der Affinität der beiden Elektricitäten gegen die Bestandtheile der Flüssigkeit. Tauchen daher die zwei Polardrähte in Wasser, so verbindet sich die +Elektricität mit dem Sauerstoffatom des dem po-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXI S. 661.

sitiven Drahte zunächst liegenden Wasseratoms, und zu gleicher Zeit die —Elektricität mit dem Wasserstoffatom des dem negativen Drahte zunächst liegenden Wasseratoms. Es ist daher in den Zwischenräumen zwischen den beiden Polardrähten wiederum eine Uebereinanderschiebung der Atome anzunehmen, wie sie oben auseinandergesetzt ist. *Der elektrische Strom geht also nicht durch die Flüssigkeit, sie ist nur scheinbar leitend,* weil sie fortwährend die hinzuströmenden Elektricitäten absorbirt. Es geht in der zersetztwerdenden Flüssigkeit dasselbe vor sich, wie in jeder Zelle des Apparats, durch welche die —Elektricität ebenfalls nicht strömt, sondern durch die Verbindung mit dem Wasserstoff latent gemacht wird. Die Uebereinstimmung ist vollständig, wenn der positive Polardraht aus Zink besteht. Starre Verbindungen können für sich durch den galvanischen Strom deshalb nicht zersetzt werden, weil ihnen die Uebereinanderschiebbarkeit der Atome abgeht; nur in Berührung mit einer Flüssigkeit werden sie, nach H. Davy's Versuchen, ein wenig zersetzt. Viele Verbindungen sind, wie besonders Faraday zeigte, im starren Zustande weder Leiter noch zersetzbar; wenn sie aber durch Schmelzung Leiter werden, so werden sie auch alle (mit Ausnahme des Einfach-Jodquecksilbers) zugleich zersetzbar. Dieser Satz läfst sich nun umkehren: Wenn diese Verbindungen durch Schmelzung (welche die Uebereinanderschiebung möglich macht), durch Elektricität zersetzbar werden, so werden sie dadurch zugleich *scheinbar* Leiter. Zersetzungsfähigkeit ohne scheinbare Leitkraft wäre nicht denkbar. Flüssige Amalgama sind *wirkliche* Leiter, und können deshalb durch den elektrischen Strom, der ungehindert durch sie hindurchgeht, nicht zersetzt werden. Warum reines Wasser schwieriger zersetzbar ist, und also scheinbar schlechter leitet, als dessen Verbindungen mit verschiedenen Stoffen, möchte im Allgemeinen daraus zu erklären seyn, dafs diese Stoffe,

auf eine freilich nicht weiter anzugebende Weise, die Uebereinanderschiebung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome des Wassers erleichtern.

Es liegt kein Widerspruch darin, dafs beim Zusammenbringen von Sauerstoff- und Wasserstoffgas sich unter den bekannten Bedingungen der Sauerstoff mit dem Wasserstoff und die +Elektricität mit der —Elektricität vereinigt, während umgekehrt durch den galvanischen Strom das Wasser in die beiden Gase zersetzt wird. Bei letzterem Vorgange kommt in Betracht, dafs die beiden Elektricitäten durch einen schlechten Leiter getrennt sind, der ihre unmittelbare Vereinigung erschwert, und dafs daher ihre wechselseitige Affinität nicht mit in Rechnung gebracht werden darf. Nimmt man z. B. an (Taf. I Fig. 1), die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff betrage 9, die der beiden Elektricitäten gegen einander 2, die der +Elektricität zum Sauerstoff 5, die der —Elektricität zum Wasserstoff 5, so betragen bei der Wasserbildung die ruhenden Affinitäten $5+5=10$, die trennenden $9+2=11$; und bei der Zersetzung des Wassers durch Elektricität betragen: die ruhende Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff 9, und die trennende $5+5=10$.

Besteht der positive Polardraht aus Zink, oder einem anderen sich unter diesen Umständen oxydirenden Metalle, so ändert sich die Erklärung des Vorganges dahin ab, dafs sich die +Elektricität der Säule mit der —Elektricität ausgleicht, die aus dem sich oxydirenden Zink frei wird. Nimmt Tellur als negativer polarischer Leiter den Wasserstoff des Wassers auf, so ist eben so anzunehmen, dafs sich die —Elektricität der Säule mit der +Elektricität vereinigt, die aus dem Tellur bei dessen Verbindung mit Wasserstoff frei wird. Da man nun andererseits anzunehmen hat, dafs das Tellur bei seiner Verbindung mit Sauerstoff —Elektricität an dessen +Elektricität abgiebt, so ist dieses doppelte Ver-

halten des Tellurs, dafs es bald +, bald —Elektricität hergiebt, im Allgemeinen aus der von Berzelius aufgestellten Ansicht zu erklären, nach welcher es nur einen absolut elektronegativen und einen absolut elektropositiven Stoff giebt, zwischen welchen die übrigen Stoffe in einer Reihe liegen, so dafs ein mehr in der Mitte der Reihe liegender Stoff, wie z. B. das Tellur, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff —Elektricität abgiebt, während seine +Elektricität in dem Telluroxyd gebunden bleibt, und bei seiner Verbindung mit Wasserstoff +Elektricität an dessen —Elektricität abgiebt, während die Hydrotellursäure die —Elektricität des Tellurs zurückhält. Hiernach beweist zugleich dieses Verhalten des Tellurs, dafs es, nach dem gewöhnlichen Ausdrucke, elektronegativer ist als der Wasserstoff.

Wie mit der Zersetzung des Wassers, verhält es sich mit der Zersetzung der Wasserstoffsäuren, bei welchen die +Elektricität an das Radical, und die —Elektricität an den Wasserstoff tritt, und mit der Zersetzung der Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w., wo sich die +Elektricität an letztere Stoffe, und die —Elektricität an das Metall begiebt; und eben so ist bei der Zersetzung der sauerstoffsauren Metalloxyde anzunehmen, dafs die Säure diejenige +Elektricität, und das Metalloxyd diejenige —Elektricität aufnimmt, welche diese Körper vor ihrer Verbindung enthalten, und während der Verbindung in Gestalt von Wärme verloren hatten.

Die Versuche H. Davy's, De la Rive's und Anderer haben auf das Bestimmteste gezeigt, dafs die Bestandtheile einer Flüssigkeit (den Fall mit der Bittererde ausgenommen) einzig und allein an den Polardrähten frei werden, und sich erst von hier aus in die benachbarte Flüssigkeit vertheilen können. Diese Erfahrung entspricht völlig der hier gegebenen Erklärung.

Demgemäfs durchdringt ein galvanischer Strom von

geringer Spannung nicht die Flüssigkeit, welche er zersetzt, sondern seine beiden Elektricitäten werden gleich beim Eintritt in die Flüssigkeit zum Freimachen der Bestandtheile derselben verbraucht. Bei stärkerer Spannung kann ein Theil der Elektricität die Flüssigkeit durchdringen, da sie kein so vollkommener Isolator zu seyn scheint, wie starre Isolatoren; aber dieser Theil trägt dann zur Zersetzung der Flüssigkeit nichts bei, sondern erzeugt Wärme.

Gegen die hier aufgestellte Ansicht, dafs ein elektrischer Strom blofs in sofern zersetzend wirkt, als er nicht durch die Flüssigkeit hindurchgeht, sondern sogleich bei seinem Eintritt in dieselbe sich mit deren Bestandtheilen vereinigt, lassen sich Zweifel erheben, welche ich einzeln durchgehen und zu beseitigen suchen will.

1) Die Erfahrung von Porret, dafs wenn das Wasser, in welches die zwei Polardrähte tauchen, durch eine senkrechte Blase in zwei Theile geschieden ist, die Flüssigkeit in der negativen Abtheilung zu-, in der positiven abnimmt, scheint den Durchgang des elektrischen Stroms vom + Pol zum — Pol zu beweisen, durch welchen das Wasser durch die Blase getrieben wird. Allein Schweigger [1]) und Dutrochet [2]) haben bereits gezeigt, dafs diese Erscheinung durch das Freiwerden von Alkali in der andern Abtheilung, und durch die daher rührende Endosmose hervorgebracht wird. Aufserdem ist zu beachten, dafs zu diesem Versuche Elektricität von gröfserer Spannung erforderlich ist, von welcher ein Theil die Flüssigkeit durchdringt. Sollte nun das Wasser die + Elektricität besser leiten, als die — Elektricität, so wird die Vereinigung beider am — Polardraht erfolgen, und die durch das Wasser strömende + Elektricität kann dann allerdings dieses mechanisch vor sich hertreiben.

1) Schweigger's Journal, Bd. XVI S. 383 und Bd. LVIII S. 6.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVIII S. 361.

2) Wenn die zu zersetzende Flüssigkeit durch ein Metall (es sey diefs ein Draht oder eine Platte, die als Scheidewand dient) in zwei Theile getrennt ist, oder durch mehrere Metallstücke in drei und mehr Theile, so entwickelt sich bekanntlich das Sauerstoffgas nicht blofs am positiven Poldraht, sondern auch an denjenigen Flächen der Scheidewände, welche dem — Pol zugekehrt sind, und zwar wird, nach Faraday, in jeder Abtheilung gleich viel Sauerstoffgas entwickelt; und eben so, nur umgekehrt, verhält es sich mit dem Wasserstoffgas. Hiernach möchte es scheinen, dafs ein Strom positiver Elektricität alle Abtheilungen der Flüssigkeit und alle Scheidewände durchdringt, und jedesmal beim Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit Sauerstoffgas entwikkelt, und dafs zu gleicher Zeit ein negativer Strom die Flüssigkeit und die Scheidewände in entgegengesetzter Richtung durchdringt, und jedesmal bei dem Austritt aus dem Metall in die Flüssigkeit den Wasserstoff frei macht. Aber diese gewöhnliche Ansicht widerspricht dem Wesen der beiden Elektricitäten, welche ein so grofses Bestreben haben, sich zu vereinigen, und welche sich hier begegnen sollen, ohne irgend eine Vereinigung einzugehen, und mit ungeschwächter Kraft an einander vorbeigleiten sollen, um jene mehrfache Zersetzung zu bewirken. Erfolgte auch nur eine theilweise Vereinigung der sich begegnenden zwei Elektricitäten, so müfste in den dem — Pol zunächst liegenden Abtheilungen weniger Sauerstoffgas entwickelt werden, als am +Pol, wo der positive Strom noch seine ganze Stärke besitzt, und umgekehrt müfste es sich mit der Menge des Wasserstoffs verhalten, so dafs in der Abtheilung am +Pol im Verhältnifs zum Sauerstoff viel zu wenig Wasserstoff, und in der Abtheilung am — Pol im Verhältnifs zum Wasserstoff viel zu wenig Sauerstoff frei werden müfste.

Wenn man dagegen annimmt, dafs die Flüssigkeiten für schwächere Ströme Isolatoren sind, und sich die

+Elektricität des positiven Polardrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Sauerstoff zu Sauerstoffgas, und die —Elektricität des negativen Poldrahts sogleich mit dem zunächst liegenden Wasserstoff zu Wasserstoffgas vereinigt, und dafs eine Uebereinanderschiebung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Atome stattfindet, so läfst sich leicht einsehen, dafs dann in jeder Scheidewand die ruhende Elektricität, d. h. Wärme in + und —Elektricität zerlegt werden mufs, von welcher sich die erstere mit dem Sauerstoff, die letztere mit dem Wasserstoff vereinigt, die durch das Uebereinanderschieben in der Flüssigkeit an den beiden Flächen der metallischen Scheidewand frei werden. Aus dieser Erklärungsweise geht als nothwendige Folge hervor, dafs in einer Abtheilung so viel Sauerstoffgas entwickelt werden mufs, wie in der andern; und eben so in jeder Abtheilung gleich viel Wasserstoffgas; denn indem die vom Polardraht in die Flüssigkeit tretende +Elektricität eine gewisse Menge Sauerstoff frei macht, wird die entsprechende Menge Wasserstoff durch Uebereinanderschiebung an der zugekehrten Fläche der obersten Scheidewand frei, nimmt aus dieser die entsprechende Menge —Elektricität auf, wodurch eben so viel +Elektricität frei wird, als durch den Polardraht in die Flüssigkeit trat, und wodurch dann auf der andern Fläche der Scheidewand eben so viel Sauerstoffgas entwickelt wird, als am positiven Polardraht u. s. w., dafs ferner diese öftere Unterbrechung der Uebereinanderschiebung und die Zerlegung der ruhenden Elektricität in den Scheidewänden einen gewissen Widerstand leisten, und mehr oder weniger die zersetzende Wirkung des elektrischen Stroms hemmen, sobald er eine geringere Spannung besitzt, wie die Versuche von De la Rive und Faraday zeigen, ist leicht zu begreifen; und eben so, dafs, nach De la Rive, Scheidewände von Zink die zersetzende Wirkung weni-

ger hemmen, als Scheidewände von Kupfer, und diese weniger als die von Platin. Denn die Affinität der ersteren Metalle, besonders des Zinks zum Sauerstoff, mit dem sie sich daher zu vereinigen bestreben, begünstigt die Uebereinanderschiebung.

Nach dieser Erklärungsweise mufs allerdings angenommen werden, dafs in den Scheidewänden, da ihre ruhende Elektricität oder Wärme zerlegt, und zur Bildung von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verbraucht wird, eine Temperaturerniedrigung entsteht. Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht anstellte, hat diesen Schlufs allerdings nicht bestätigt. Ich schmolz einen Platindraht in ein Luftthermometer ein, und tauchte dessen nach unten gebogene Enden in zwei mit Glaubersalzlösung gefüllte Gläser (Taf. I Fig. 12). Wurden nun die Polardrähte von einer aus 130 Plattenpaaren von 16 und mehr Quadratzoll Fläche bestehenden Volta'schen Säule des hiesigen physikalischen Cabinets, deren Benutzung mir mein geehrter Freund Muncke gestattete, in die beiden Flüssigkeiten getaucht, so erfolgte Erhitzung der Flüssigkeiten und ohne Zweifel auch des Platindrahtes, da das Thermometer beim jedesmaligen Eintauchen der Polardrähte augenblicklich stieg. Verdünnte Schwefelsäure oder Brunnenwasser statt der Glaubersalzlösung gab dasselbe Resultat.

Auch bei 10 Plattenpaaren von 1 Quadratfufs Fläche zeigte sich noch einige Erwärmung. Dieses Ergebnifs läfst sich so erklären, dafs, sobald die beiden Elektricitäten eine etwas zu grofse Spannung haben, nur ein Theil derselben an die Bestandtheile der Flüssigkeiten tritt, und sie in Freiheit setzt, während der andere Theil die Flüssigkeiten durchdringt, und sich theils in ihnen, theils in dem dazwischen befindlichen Draht zu Wärme vereinigt, ohne mit der Zersetzung der Flüssigkeit irgend etwas zu thun zu haben. Zur sichern Entscheidung der

Frage käme es daher darauf an, nur etwa 4 bis 5 Plattenpaare von sehr grofser Oberfläche, wie sie mir nicht zu Gebote stehen, anzuwenden.

3) De la Rive hat dadurch zu beweisen gesucht, dafs die Elektricität die Flüssigkeit durchströmt, dafs er die zwei Drahtenden des Galvanometers in die der galvanischen Zersetzung dargebotene Flüssigkeit tauchte und Ableitung der Magnetnadel wahrnahm. Diese Thatsache erklärt sich jedoch gerade so wie die vorige; statt dafs nämlich die Flüssigkeit durch ein Metall vollständig in zwei Theile geschieden ist, wie diefs oben der Fall war, ist sie durch die Drahtenden nur höchst unvollkommen getrennt. De la Rive hat bereits gezeigt, dafs wenn eine metallische Scheidewand die Flüssigkeit nur unvollkommen trennt, an derselben auch immer Gasentwicklung stattfindet, nur in geringerem Grade. Eben so fand ich, dafs die zwei Enden eines feinen Platindrahtes in eine solche Flüssigkeit zwischen den zwei Polardrähten eingetaucht, schnell mit Gasblasen bedeckt werden. Dasselbe mufs also auch mit den Enden des Galvanometerdrahtes der Fall seyn, und die Ablenkung der Magnetnadel rührt hiernach von dem elektrischen Strom her, welcher in dem Galvanometerdraht durch Zerlegung seiner ruhenden Elektricität erregt wird.

4) Nach De la Rive [1]) erzeugt der elektrische Strom nicht blofs Wärme bei seinem Durchgang durch einen starren Leiter, sondern auch durch eine Flüssigkeit. Er giebt zu, dafs wenn die Flüssigkeit nicht von porösen Körpern unterbrochen ist, nur in der Nähe der Polardrähte eine geringe Temperaturerhöhung wahrgenommen werde; wenn dagegen die Flüssigkeit durch Blasen in mehrere Zellen abgetheilt ist, oder wenn sie sich in einem baumwollenen Dochte befindet, und vorzüglich wenn sie im Stängel einer Pflanze enthalten ist, so tritt, nach De la Rive, eine Wärmeentwicklung selbst bis

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 257.

zum Sieden der Flüssigkeit ein. — Diese merkwürdige Thatsache erklärt sich theils daraus, dafs Elektricität von gröfserer Spannung angewandt wurde, von der ein Theil die Flüssigkeit durchdringt und sich zu Wärme vereinigt, theils vielleicht daraus, dafs der Widerstand, welchen die feinen Zellen des organischen Gewebes der Uebereinanderschiebung der Atome entgegensetzen, eine Zerreifsung desselben, und damit eine Temperaturerhöhung durch Reibung zur Folge haben könnte.

5) Endlich scheint besonders der Umstand für den Durchgang der Elektricitäten durch die zersetztwerdende Flüssigkeit zu sprechen, dafs, wenn sich die Polardrähte in Flüssigkeiten von verschiedener Natur befinden, welche durch ein feuchtes Medium mit einander verbunden sind, häufig Bestandtheile der Flüssigkeit des einen Pols zum andern Pol übergeführt werden. Allein die Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern findet durchaus nicht in der Ausdehnung statt, wie man dieses zufolge der bisherigen Versuche anzunehmen berechtigt war. Bei diesen Versuchen waren nicht immer die Umstände beseitigt, welche auf mechanische Weise zur Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern beitragen konnten, namentlich die Bewegung und Mischung der Flüssigkeiten durch die Gasentwicklung, die Ueberführung der einen Flüssigkeit zur andern durch gewöhnliche Haarröhrchenanziehung bei Anwendung von Amianth oder Baumwolle, und durch Endosmose bei Anwendung von Blasen.

Um diese Ueberführung der Bestandtheile von einem Pole zum andern zu beleuchten, stellte ich mehrere Versuche an. Hiezu diente eine Säule von 12 Plattenpaaren von Zink und Kupfer, von 4 Zoll im Quadrat, und da, wo mit destillirtem Wasser operirt wurde, von 50 1zölligen Plattenpaaren; mit Tuchscheiben, die mit sehr verdünnter Schwefelsäure getränkt waren. Die Einwirkung der Säule auf die Flüssigkeiten fand bei 0°

bis $+10^{\circ}$ statt, und dauerte 18 bis 24 Stunden. Als Gefäfs für die Flüssigkeiten diente eine Schenkelröhre (Taf. I Fig. 11), von welcher jeder Schenkel 6 Zoll hoch und 3 Linien weit war. Der Schenkel, in welchen der +Draht tauchte, heifse *a*, der Schenkel des —Drahts *c*, und der verbindende Bogen, 1 Zoll vom unteren Theil eines jeden Schenkels einnehmend, *b*. Die Polardrähte bestanden aus Platin. Es wurde jedesmal die gröfste Vorsicht angewandt, dafs weder durch zu rasches Eingiefsen, noch durch zu geringes specifisches Gewicht der in *b* befindlichen Flüssigkeit eine Mischung erfolgte, *weil sonst ganz verschiedene Resultate erhalten wurden.* Bei Beendigung des Versuches überzeugte ich mich durch die fortdauernde Gasentwicklung, dafs die Säule während des ganzen Versuches gewirkt hatte.

Versuch 1. In *a* destillirtes Wasser, mit wenig Stockmalventinktur gefärbt, in *bc* schwefelsaures Natron. Zwischen dem schwefelsauren Natron und dem Wasser befindet sich eine 3 Linien hohe Schicht mit Wasser gewaschener Baumwolle, und das Wasser ist durch eine zweite Baumwollenschicht in zwei Hälften getheilt, in deren obere der positive Draht taucht. — Die Röthung des im Wasser enthaltenen Farbstoffs geht vom +Drahte aus, und erst nachdem die obere Hälfte des Wassers völlig geröthet ist, verbreitet sich die Röthung von da in die untere.

Versuch 2. In *ab* schwefelsaures Kali, in c destillirtes Wasser, beide durch eine 3 Linien dicke Schicht feuchter Baumwolle getrennt. — In *c* sammelt sich viel Kali.

Versuch 3. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk, in *c* destillirtes Wasser, behutsam darüber geschichtet, ohne Baumwolle. — An den —Draht setzt sich Kalk, das Wasser ist mit Kalk gesättigt und mit einer Haut von kohlensaurem Kalk bedeckt; an der Gränze zwischen Wasser und salpetersaurem Kalk sind

lange Nadeln von Kalkhydrat angeschossen. — Derselbe Erfolg tritt ein, wenn salpetersaurer Kalk und Wasser durch eine Schicht Baumwolle geschieden sind.

Versuch 4. Wie Versuch 3, jedoch das Wasser mit wenig Curcumatinktur gefärbt, und, wie bei Versuch 1, eine Schicht Baumwolle zwischen Salzlösung und Wasser, und eine Schicht in der Mitte des Wassers. — Auch hier röthet sich zuerst vom —Drahte aus die obere Abtheilung des Wassers, und von hier aus pflanzt sich allmälig die Röthung in die untere fort. — Hält das Wasser statt der Curcumatinktur Stockmalventinktur, so verhält es sich eben so mit der grünen Färbung.

Versuch 5. In *ab* concentrirte Bittersalzlösung, in *c* Wasser, behutsam über einander geschichtet. — Der —Draht bleibt blank; an der Gränze zwischen Wasser und Bittersalzlösung setzt sich eine dicke Schicht von Bittererde ab. Also ganz wie dieses Faraday gefunden hat.

Versuch 6. In *a* Salmiak, in *bc* schwefelsaures Natron durch eine Schicht Baumwolle vom Salmiak geschieden. — In der Flüssigkeit *a* findet sich Schwefelsäure, aber in der Flüssigkeit *c* kein Ammoniak.

Versuch 7. In *a* Salmiak, in *b* Kochsalz, in *c* schwefelsaures Natron. — Nach 24 Stunden findet sich in *a* keine Spur Schwefelsäure und in *c* keine Spur Ammoniak.

Versuch 8. In *a* Kochsalz, in *b* salzsaurer Kalk, in *c* salpetersaures Ammoniak. — In der Flüssigkeit von *a* läfst sich keine Salpetersäure, aber wohl Chlorsäure auffinden.

Versuch 9. In *a* Salmiak, in *b* Vitriolöl, in *c* phosphorsaures Natron. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt beim Vermischen mit salzsaurem Kalk und Ammoniak keinen Gehalt an Phosphorsäure, und die Flüssigkeit in *c* ist völlig frei von Ammoniak.

Versuch 10. In *a* salpetersaurer Kalk, in *b* salpe-

tersaures Natron, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* trübt sich nicht im geringsten mit Silberlösung, und die in *c* nicht mit kleesaurem Kali.

Versuch 11. In *ab* salpetersaures Bleioxyd, in *c* zu unterst eine 1 Zoll hohe Schicht Baumwolle mit Salpetersäure befeuchtet, darauf Salpeterlösung. — Am +Draht hat sich viel Bleihyperoxyd angesetzt, aber am — Draht keine Spur Blei.

Versuch 12. In *a* salpetersaures Bleioxyd, in *b* Salpeter, in *c* Salmiak. — Der +Draht ist mit Bleihyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit von *a* hält keine Spur Chlor; der —Draht ist frei von Blei.

Versuch 13. In *ab* concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* zeigt sich frei von Chlor; der —Draht theilt kochender Salpetersäure kein Kupfer mit.

Versuch 14. In *a* Kupfervitriol, in *b* schwefelsaures Natron, dem durch etwas Schwefelsäure ein gröfseres specifisches Gewicht ertheilt ist, in *c* Salmiak. — Die Flüssigkeit in *a* hält kein Chlor; der —Draht ist völlig frei von Kupfer.

Versuch 15. In *a* salpetersaures Kupferoxyd, in *b* salpetersaurer Kalk, in *c* Salmiak. — Dasselbe Resultat.

Versuch 16. In *a* salpetersaures Silberoxyd, in *c* schwefelsaures Kali. — Der +Draht ist mit Silberhyperoxyd bedeckt; die Flüssigkeit in *a* zeigt sich beim Vermischen mit salpetersaurem Baryt frei von Schwefelsäure; der —Draht theilt kochender Salpetersäure keine Spur Silber mit.

Die so eben erzählten Versuche machen die Angaben von Davy und Anderen, dafs Stoffe von einem Pol zum andern selbst in dem Falle übergeführt werden, wenn die mit den Polardrähten in Berührung stehenden Flüssigkeiten durch eine andere Flüssigkeit getrennt sind, höchst zweifelhaft, und lassen vermuthen, dafs bei den

früheren Versuchen mechanische Mischung der Flüssigkeiten im Spiele war. Auch sind meine Versuche mit der Theorie von De la Rive unverträglich, nach welcher die aus den beiden Polardrähten in die Flüssigkeit übertretenden Elektricitäten deren einen Bestandtheil frei machen und den andern binden, und zum andern Pol überführen sollen, weil dann z. B. das Chlor des am —Pol befindlichen Salmiaks sogleich zum +Pol hätte übergeführt werden müssen, und umgekehrt das Blei oder Kupfer vom —Pol zum +Pol. Dagegen sind die meisten dieser Versuche aus der oben vorgetragenen Theorie, dafs die Elektricitäten gleich am Ort des Eintritts Verbindungen mit den Bestandtheilen der Flüssigkeit eingehen, und eine Uebereinanderschiebung der Atome von einem Pol zum andern veranlassen, leicht erklärlich. Untersuchen wir beispielsweise einen der Versuche, in welchen drei Flüssigkeiten angewendet wurden, nämlich Versuch 15, wo sich am +Pole salpetersaures Kupferoxyd, in der Mitte salpetersaurer Kalk, und am —Pole Salmiak befindet. Hier vereinigt sich die +Elektricität mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds und mit der Salpetersäure, und setzt sie somit in Freiheit; das durch Uebereinanderschiebung an der Gränze zwischen salpetersaurem Kalk frei werdende Kupfer vereinigt sich hier mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Salpetersäure des Kalksalzes; somit wird durch weitere Uebereinanderschiebung an der Gränze zwischen dem Kalksalze und dem Salmiak Calcium ausgeschieden, welches sich hier mit dem Chlor des Salmiaks vereinigt, während am —Pol der Wasserstoff der Salzsäure und das Ammoniak des Salmiaks, mit der eintretenden —Elektricität vereinigt, frei gemacht werden.

Einige andere der oben erzählten Versuche bieten der Erklärung nach meiner Theorie etwas mehr Schwierigkeit dar. Beim Versuche 5, wo sich am +Pol Bittersalz und am —Pol Wasser befindet, kann man ent-

weder annehmen, dafs die +Elektricität aus dem Bittersalz die Schwefelsäure und den Sauerstoff der Bittererde in Freiheit setzt, und die —Elektricität den Wasserstoff des Wassers, und dafs dann an der Gränze zwischen beiden Flüssigkeiten das durch Uebereinanderschiebung dahin gelangte Magnium des Bittersalzes mit dem durch Uebereinanderschiebung dahin gelangten Sauerstoff des Wassers zu Bittererde zusammentreten, die, als fast unlöslich in Wasser, sich daselbst ausscheidet. Oder man kann annehmen, dafs am +Pole neben der Schwefelsäure nicht der Sauerstoff der Bittererde, sondern der des Wassers frei wird, dessen Wasserstoff sich dann an der Gränze der Flüssigkeiten mit dem dahin gelangten Sauerstoff verbindet, während die Bittererde daselbst unverbunden übrig bleibt. Bei beiden Erklärungsweisen bleibt die Schwierigkeit, dafs, während am —Pol blofs Wasserstoffgas entwickelt wird, am +Pol, aufser der entsprechenden Menge von Sauerstoffgas, zugleich Schwefelsäure frei wird, zu deren Bestehen für sich ebenfalls eine gewisse Menge +Elektricität erforderlich ist. Dieser entspricht die Menge von —Elektricität, deren die an der Gränze frei werdende Bittererde zu ihrem Bestehen bedarf, und es dürfte hiebei anzunehmen seyn, dafs die erforderliche —Elektricität genöthigt wird, durch das Wasser bis zur Bittererde zu strömen, da die Bittererde als fast unlöslich in Wasser nicht durch dieses zum —Polardraht zu gelangen vermag.

Bei den Versuchen 2, 3 und 4 endlich scheidet sich die Basis (Kali, oder Kalk) weil sie in Wasser löslich ist, nicht an der Gränze zwischen Wasser und Salz aus, sondern gelangt durch das Wasser bis zum —Polardraht, und wird hier viel eher bemerklich, als in dem das Salz zunächst berührenden Wasser. Dieses beweist eine Anziehung der —Elektricität zur Basis selbst in die Ferne, durch das Wasser hindurch, auf ähnliche Weise, wie ein elektrisirter Conductor durch die umgebende Luft

hin-

hindurch auf kleine Körper anziehend wirkt, ohne doch die Luft zu durchbrechen; und wenn einerseits die Elektricität der Volta'schen Säule eine viel geringere Spannung hat, als die des Conductors, so ist anderseits die wäſsrige Flüssigkeit kein so vollkommener Isolator, wie die Luft. Dieselbe Bewandtniſs hat es mit Versuch I, wo sich die Schwefelsäure durch das Wasser hindurch an den +Pol begiebt.

Schlieſslich wage ich es, der Beurtheilung der Physiker eine mit den hier vorgetragenen Ansichten übereinstimmende Erklärung der thermo-elektrischen Erscheinungen vorzulegen. Hierzu ist es nöthig, eine Beleuchtung der merkwürdigen Versuche von Peltier vorauszuschicken. Peltier fand, daſs, wenn der Schlieſsungsbogen eines Volta'schen Apparats aus einem Stück Wismuth und einem Stück Antimon besteht, die zusammengelöthet sind, die Löthstelle heiſs wird, wenn das Antimon mit dem +Pol und das Wismuth mit dem —Pol verbunden wird, und kalt bei entgegengesetzter Anordnung [1]). Hieraus scheint hervorzugehen, daſs ein Metall die eine Elektricität besser leitet als die andere, daſs namentlich das Antimon die +Elektricität besser leitet, als die —Elektricität, und das Wismuth die —Elektricität besser, als die +Elektricität. Steht daher das Antimon mit dem +Pole in Berührung, so geht die +Elektricität ohne Schwierigkeit durch das Antimon bis zur Löthstelle, findet hier aber an dem Wismuth ein Hinderniſs für den weiteren Durchgang; eben so gelangt die —Elektricität leicht durch das Wismuth bis zur Löthstelle. In dieser geht daher die Verbindung der beiden Elektricitäten vor sich, und damit Wärmeerzeugung. Steht dagegen das Wismuth mit dem +Pol in Verbindung und das Antimon mit dem —Pol, so wird die +Elektricität bei ihrem Eintritt in das Wismuth aufgehalten, die —Elektricität bei ihrem Eintritt in das An-

1) Vergl. Ann. Bd. XXXXIII. S. 324. P.

timon; es zerlegt sich deshalb wahrscheinlich die ruhen Elektricität oder Wärme in der Löthstelle; ihre —Ele tricität strömt durch das Wismuth, da es ein guter Le ter für dieselbe ist, ohne Schwierigkeit zum +Pol, u ihre +Elektricität mit gleicher Leichtigkeit durch d Antimon zum —Pole. Während somit an den den P len zugekehrten Enden des Wismuth- und des Antimo stabes Wärme zusammengesetzt wird, entsteht in der Löt stelle, welche die hierzu erforderliche Elektricität liefe Kälte. — Ferner fand Peltier, dafs, wenn der +P mit einem Zinkstabe und der —Pol mit einem Kupfe drath verbunden ist, an der Vereinigungsstelle des K pfers mit dem Zink die stärkste Wärme erzeugt wir Hieraus ist wiederum zu schliefsen, dafs das Zink rel tiv die +Elektricität und das Kupfer relativ die —Ele tricität besser leitet, daher beide Ströme an der Grän beider Metalle sich zu Wärme vereinigen. Nehmen w demgemäfs vor der Hand an, dafs Antimon und Zink r lativ bessere Leiter für die +Elektricität sind, und Wi muth und Kupfer für die —Elektricität; und erforsche wir nach dieser Voraussetzung die Ursache der therm elektrischen Ströme. Ist ein Metalldraht an seinen be den Enden mit dem Galvanometer verbunden, und wi er in der Mitte erhitzt, so erfolgt kein elektrischer Stron dieser tritt aber ein, wenn man den Drath in zwei Thei theilt, das eine Ende erhitzt, und dann an das kaltg bliebene andrückt. Ist das Metall Wismuth, Silber, Pl tin, Kupfer u. s. w., so geht hierbei die +Elektricit vom heifsen Ende unmittelbar zum kalten über; ist dagegen Antimon, Eisen oder Zink, so strömt die +Ele tricität vom heifsen Ende durch das Galvanometer zu kalten. Je nach den Metallen ist die Strömung verschi den stark; sie ist beim Wismuth am stärksten nach d einen, beim Antimon nach der andern Richtung. Brin man endlich in den Kreis des Galvanometers Wismut mit Antimon oder Kupfer zusammengelöthet, und erhit die Löthstelle, so geht von dieser die +Elektricität durch

Antimon oder Kupfer, die —Elektricität durchs Wismuth zum Galvanometer.

Diese Erscheinungen lassen sich folgendermafsen deuten. Aus den Peltier'schen Versuchen wurde so eben gefolgert, dafs Antimon und Zink die +Elektricität besser leiten, als die —Elektricität, und umgekehrt das Wismuth und Kupfer die —Elektricität besser, als die +Elektricität; eben so wie Wismuth, nur in geringerem Grade, verhalten sich wahrscheinlich Silber, Platin und die übrigen Metalle, welche Nobili zu den positiven thermoelektrischen zählt. Es ist ferner bekannt, dafs die Leitungsfähigkeit eines Metalls für Elektricität durch Erwärmung abnimmt, und es ist als wahrscheinlich anzunehmen, dafs diese Verminderung der Leitkraft verhältnifsweise für diejenige Elektricität am meisten beträgt, welche ohnehin von dem gegebenen Metalle am wenigsten gut geleitet wird. Wird nun Wärme in einem Theile eines Metalls angehäuft, so strebt sie sich in demselben gleichförmig zu verbreiten, vermag es jedoch als Ganzes nur langsam. Dagegen würden ihre Bestandtheile, die beiden Elektricitäten, den Metallbogen rasch durchströmen, und wenn sie sich nach entgegengesetzten Richtungen durch ihn bewegen, sich in dessen kälterem Theile wieder zu Wärme ausgleichen können. Ist jedoch ein homogener zusammenhängender Metallbogen an einem Punkte erhitzt, und nimmt von diesem aus die Wärme nach beiden Seiten gleichmäfsig ab, so ist kein Grund vorhanden, warum sich vom erhitzten Punkte aus die +Elektricität nach der einen, die —Elektricität nach der andern Richtung durch den Bogen bewegen soll, und es zeigt sich keine elektrische Strömung. Nimmt dagegen vom erhitzten Punkte aus die Wärme nach der einen Seite hin allmälig, nach der andern Seite hin plötzlich ab, indem hier das erhitzte Ende an ein kaltes gedrückt wird, so wird sich vom erhitzten Punkte aus diejenige Elektricität unmittelbar gegen das kalte Ende be-

wegen, welche von dem gegebenen Metalle relativ schlechter geleitet wird, weil sie nach der andern Seite hin, wo das Metall eine längere Strecke warm und deſshalb schlechter leitend ist, einen gröſseren Widerstand findet, als die andere Elektricität, welche von dem gegebenen Metalle ohnehin besser geleitet wird. Daher geht bei Wismuth, Silber, Kupfer, Platin und den meisten übrigen Metallen die + Elektricität vom erhitzten Ende unmittelbar zum kalten, dagegen bei Antimon, Eisen und Zink, welche die + Elektricität relativ besser leiten, als die — Elektricität, vom heiſsen Ende in das Galvanometer, während die — Elektricität vom heiſsen Ende aus unmittelbar ins kalte und von da ins Galvanometer strömt. Sind ferner Wismuth und Antimon zusammengelöthet, von welchen ersteres die +, letzteres die — Elektricität schlecht leitet, so muſs von der erhitzten Löthstelle aus die + Elektricität durchs Antimon, die — Elektricität durch Wismuth nach dem Galvanometer zu gehen. Wiewohl Kupfer und Wismuth zu derselben Reihe, nämlich zu den positiv thermo-elektrischen Metallen gehören, so ist doch die elektrische Strömung bei Wismuth viel stärker, wahrscheinlich, weil es ein relativ noch schlechterer Leiter für + Elektricität ist, als das Kupfer, besonders in der Hitze, und deſshalb geht, wenn Kupfer und Wismuth zusammengelöthet sind, die + Elektricität von der erhitzten Löthstelle aus durchs Kupfer, die — Elektricität durchs Wismuth. Bei den Versuchen von Andrews (Poggendoff's Annal. Bd. XLI. S. 164) ist allerdings das heiſse Platin vom kälteren durch die nicht leitende geschmolzene Boraxkugel getrennt. Vielleicht zerlegt sich hier die in dieser Kugel angehäufte Wärme, die + Elektricität durch den kälteren, die — Elektricität durch den heiſseren Platindrath aussendend, wobei etwa innerhalb dieser flüssigen Masse Bewegungen eintreten, welche es möglich machen, daſs die + Elektricität an den einen und die — Elektricität an den anderen Drath gelangen kann;

und ähnlich möchte es sich mit Nobili's Versuchen verhalten (Schweigger's Journal Bd. LIII. S. 275), wo zwei Platinstreifen, durch ungleich erhitztes Wasser getrennt, einen elektrischen Strom erregen.

II. *Versuch einer Theorie des Galvanismus; von G. Th. Fechner.*

Wenn eine Zinkplatte und eine Kupferplatte in eine Nähe zu einander gebracht werden, welche für unsere Sinne Berührung scheint (Molecularnähe, Berührungsnähe), so entsteht, durch einen unbekannten Einfluſs dieser Nähe, folgender Proceſs:

Ein Antheil negativer Elektricität des Zinks und ein Antheil positiver Elektricität des Kupfers vereinigen sich in dem kleinen Zwischenraume beider Platten [1]), und lassen dadurch beide Platten respectiv mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurück.

Es wäre möglich, daſs selbst bei einer nicht unmerklich kleinen Entfernung beider Platten dieser Prozeſs schon merklich zu werden begann. Dann würde sich hieraus der Funken, der schon vor völliger scheinbarer Berührung der Glieder eines einfachen Elektromotors eintritt, aus den sich im Uebergange neutralisirenden Elektricitäten erklären.

Bis jetzt ist diese Annahme durch die Erfahrung

1) Gewöhnlich nimmt man an, beide Elektricitäten gingen respectiv auf die entgegengesetzten Platten über; allein warum sollten sie sich unterwegs nicht vereinigen? Es ist ein analoger Fall, als bei der Ladung der Körper durch den elektrischen Funken, wo ebenfalls nur scheinbar von einem Körper Elektricität auf den anderen übergeht. Freilich steht noch die Annahme frei, die Elektrisirung beider Platten erfolge durch Zersetzung der zwischen den Platten vorhandenen natürlichen Elektricität.

freilich nicht erwiesen, aber auch nicht widerlegt [1]). Ehe nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, daſs der Funke zwischen beiden Metallen schon in einem gröſseren Abstande erscheint, als in welchem ihre gegenseitige elektrische Erregung beginnt, scheint mir aus demselben kein sicherer, obwohl allerdings ein von der Contacttheorie nicht zu vernachlässigender Einwand gegen letztere gezogen werden zu können [2]), indem es freilich nun auch Aufgabe für die letztere werden muſs, entweder die wirkliche elektrische Erregung in distans nachzuweisen, oder zu zeigen, daſs ein Funke zwischen zwei Körpern auch noch sichtbar werden kann, wenn sie in Berührungsnähe gekommen sind. Das letzte scheint mir in sofern nicht ganz unwahrscheinlich, als das Glühen und etwanige Verbrennen der vorragendsten Spitzchen beider Körper, die sich zuerst treffen, wohl als Funke bemerklich werden kann.

Will man versuchen das Eingreifen des Chemismus in das Spiel der galvanischen Erscheinungen zu erklären, so scheint mir eine Theorie, welche die chemischen Erscheinungen von elektrischen Grundkräften abhängig

1) Gewiſs ist, daſs der galvanische Funke, selbst bei vielplattigen Apparaten, die nothwendig den Durchbruch einer gröſseren Luftschicht gestatten, eine sehr kleine Schlagweite hat. Children fand mittelst genauer Messung bei einem Apparate von 1250 Paaren den Funken nicht eher erscheinen, als bis die Platinspitzen einander auf $\frac{1}{50}$ Zoll genähert wurden. Bei Davy's Apparat von 2000 Paaren muſsten die Kohlenspitzen anfangs auf $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40}$ Zoll genähert werden. Daſs sie später weiter entfernt werden konnten, erklärt sich aus den, eine Leitung gewährenden, übergerissenen Kohlentheilchen.

2) Das kann jedenfalls nicht als Einwand gelten, daſs doch der Funke blos bei Schluſs mit einem feuchten Leiter erscheint. Die beständige Neutralisirung der auf den Platten entwickelten Elektricitäten, die durch den feuchten Leiter erfolgt, macht auch den Proceſs der *Erregung* und mithin den Uebergang zwischen den Platten continuirlich, während sonst aus leicht begreiflichen Gründen der Proceſs durch Eintritt eines Gleichgewichtszustandes schon bedingt seyn wird, nachdem nur erst sehr wenig Elektricität ins Spiel gebracht ist.

cht (*elektrochemische Theorie*), dazu viel geeigneter, die umgekehrte. Eine solche Theorie kann freilich r dem Stande unserer jetzigen Grundansichten über e Elektricität selbst angepaſst seyn, die wahrscheinich in Zukunft sich noch wesentlich ändern werden. Sie kann nichts weiter seyn, als ein vorläufiger Versuch, die Sachen, so wie sie eben jetzt stehen, in die bestmöglichste Verbindung zu bringen; und wo sich das Bedürfniſs dieser Verbindung nicht aufdrängt, wird es freilich immer noch besser seyn, die Sachen unabhängig von einander zu betrachten.

Mein Versuch dazu ist dieser; wenn beispielsweise ein Sauerstofftheilchen und ein Wasserstofftheilchen in sehr kleinen Abstand von einander kommen, so geht derselbe Proceſs zwischen ihnen vor sich, als vorhin bei Zink- und Kupferplatte. Es vereinigt sich nämlich ein Antheil positiver Elektricität des Sauerstoffs und negativer Elektricität des Wasserstoffs in dem sehr kleinen Zwischenraum zwischen beiden (Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung), wodurch beide Theilchen respectiv mit den entgegengesetzten Elektricitäten geladen zurückbleiben; und sich vermöge derselben bleibend anziehen und festhalten (chemische Verwandtschaft), da der Einfluſs, der sie entgegengesetzt elektrisch erhält, die Berührungsnähe, fortdauert. Sie würden sogar vermöge dieser Anziehung zur absoluten Berührung kommen (welche man doch nach den neueren atomistischen Ansichten nicht annimmt), wenn nicht ein anderer, thatsächlich in den Körpern vorhandener repulsiver Einfluſs (Wärme?), welcher mit der Nähe der Körpertheilchen an Wirksamkeit in stärkerem Verhältnisse zunimmt, als die anziehenden Kräfte (wie u. a. die Erscheinungen der Elasticität beweisen) bei einem gewissen Abstande Gleichgewicht hervorbrächte.

Berzelius freilich hat die ganze Theorie anders gestellt: nach ihm entstehen die Elektricitäten erst auf

beiden Theilchen besonders (wohin aber gehen dann die entgegengesetzten Elektricitäten, wodurch sie zu natürlicher Elektricität completirt waren?), und wenn diese Elektricitäten auf beiden Theilchen hinreichende Stärke erlangt haben, vereinigen sie sich wieder unter Feuererscheinung und lassen die Theilchen neutral zurück (aber was erklärte dann den Zusammenhalt der Theilchen nach der Neutralisirung?). Nach meiner Ansicht ist die Feuererscheinung mit der Elektricitäts-Entwicklung auf den Theilchen selbst wesentlich verbunden, und die heterogenen Theilchen einer chemischen Verbindung sind durch ihre Berührungsnähe dauernd entgegensetzt elektrisch.

Auch hierfür sind weder positive Beweise noch Gegenbeweise vorhanden, wiewohl sich Einiges allerdings dafür anführen läfst! z. B. die erhöhte Verwandtschaftsstärke, welche die Theilchen der Körper bekanntlich gegen andere Stoffe zeigen, wenn sie eben aus chemischen Verbindungen hervortreten, mithin die Elektricität noch besitzen, die sie durch die Berührungsnähe erlangt hatten; ferner die Versuche Pouillet's (die freilich eine Wiederholung brauchen), nach denen Wasserdampf, durch Hitze (nicht durch einen anderen Körper, welcher die Elektricität aufnehmen könnte) aus Säuren entbunden, mit positiver Elektricität fortgeht, aus alkalischen Lösungen dagegen entbunden, mit negativer Elektricität; vor Allem aber die Leichtigkeit, mit der sich nach dieser Voraussetzung die Zersetzung der Stoffe durch die Säule erklären läfst.

In der That wenn Wasser zwischen den negativen und positiven Pol der Säule kommt, so wird, so bald die Anziehung, z. B. des positiven Pols auf das negative Sauerstofftheilchen, und gleichzeitige Abstofsung auf das positive Wasserstofftheilchen, deren gegenseitige elektrische Anziehung überwiegt, Zersetzung erfolgen müssen. Die aus der Zersetzung hervorgehenden Bestandtheile führen nun nach entgegengesetzten Richtungen die entgegen-

gesetzten Elektricitäten mit sich, die ihnen in ihrer Verbindung zukommen, und tragen diese Elektricitäten zur Unterhaltung der Strömung bei. Indem durch diese Elektricitäten die Elektricitäten der Pole immer aufs Neue neutralisirt werden (im Grunde wiederholt sich der Hergang zwischen je zwei Plattenpaaren der Säule), wird auch in den metallischen Gliedern der Säule beständig eine neue Entwicklung und Strömung der Elektricitäten eintreten müssen.

Nach dieser Ansicht wird also die fortdauernde Strömung allerdings durch die chemische Zersetzung und Ueberführung vermittelt, aber diese selbst geht doch ursprünglich vom Contact aus. Der Erfolg ist derselbe, als wenn die Flüssigkeiten blos Leiter wären, ohne Erreger zu seyn, der innere Hergang ist aber ganz anders. Es ist nicht die von den Metallen durch passiven Uebergang empfangene Elektricität, die sie im Strom fortleiten, sondern ihre eigene Elektricität. Oder vielmehr, sie leiten zwar die Elektricität von den Metallen, in so weit sie nicht neutralisirt wird, auch fort, aber diese Elektricität ist für die Strömungswirkungen gleichgültig; sie würde unter Voraussetzung der, mit dieser Theorie ganz verträglichen Annahme, dafs die Flüssigkeiten unter das allgemeine Gesetz der galvanischen Spannungsreihe treten, blos denselben Gleichgewichtszustand veranlassen, den wir ja wirklich eintreten sehen, wenn das nicht zersetzbare Quecksilber als flüssiger Leiter dient. Erst durch die, bei der Zersetzung zum Vorschein kommenden, und nach entgegengesetzten Seiten geführten, Elektricitäten der Flüssigkeitsbestandtheile wird der Gleichgewichtszustand aufgehoben.

Bei einer Ausführung dieser Theorie, wie sie in einigem Grade in Biot's Lehrbuch (Bd. III. S. 321, 372) von mir gegeben ist [1]), ist in Rücksicht zu ziehen, dafs

1) Allerdings würde ich sie jetzt, namentlich was das Spiel der Elektricitäten an den Polen betrifft, mit einigen Modificationen vortragen.

die Theilchen der in Zersetzung begriffenen Verbindung, bevor die Zersetzung erfolgt, sich so ordnen müssen:

$$+\text{Pol.}\begin{bmatrix} a. & b. & c. & d. & e. & f. \\ -+ & -+ & -+ & -+ & -+ & -+ \end{bmatrix}-\text{Pol.}$$

Ist nun z. B. das Theilchen *a* durch Verbindung mit der Substanz des Pols oder durch Entwicklung aus der Flüssigkeit entfernt, so wird jetzt (und schon vorher) die Wirkung des + Pols auf *b* und *c* dahin gehen, ersteres abzustoſsen, letzteres anzuziehen. Hierdurch werden beide einander genähert, und es entsteht eine momentane Verbindung derselben, die indeſs (wofern sie nicht unauflöslich ist, d. h. der Beweglichkeit der Theilchen ermangelt) eben so schnell zerfällt, als sie entsteht, durch die fortgehende überwiegende Wirkung des + Pols. Diese Wirkung pflanzt sich, wie sich bei näherer Betrachtung übersehen läſst, durch die ganze Flüssigkeit fort. *b* und *c* kehren, vermöge Fortwirkung des Pols, ihre Lage um, dann wird *b* auf *d* abstoſsend, dagegen auf *e* anziehend wirken, mithin wird *d* nach dem negativen Pole getrieben, *e* nach dem positiven Pole angezogen u. s. f. Es leuchtet überhaupt ein, daſs, so wie zwei Theilchen ihre Lagen ändern, die Störung des Gleichgewichtszustandes sich (mit einer Geschwindigkeit, wovon die Leitungsgeschwindigkeit des Stromes durch die Flüssigkeit abhängen dürfte) durch die ganze Reihe der Theilchen fortpflanzen muſs.

Man übersieht auch, daſs wenn irgendwo, z. B. zwischen *d* und *e* eine Zwischenplatte eingeschoben wird, das Theilchen *d* (und eben so vermöge der Wirkung vom anderen Pole her *e*) sich an der Zwischenplatte ausscheiden muſs, da es, wenn *b* mit *c* in momentane Verbindung tritt, selbst kein Theilchen mehr vorfindet, mit dem es sich seinerseits momentan verbinden könnte (Biot III. S. 383).

Der ganzen Theorie scheint für den ersten Anblick die Thatsache entgegenzustehen, daſs z. B. Platin an den

Polen sich nicht mit den Bestandtheilen des zersetzten Wassers verbindet, da es sie doch nach dieser Theorie trennen soll (vergl. Faraday in den Annal. XXXII. S. 440). Allein es ist in Betracht zu ziehen, daſs die Trennung schon erfolgen muſs bei dem kleinsten Ueberschuſs der Wirkung des Platinpols über die gegenseitige Wirkung der Bestandtheile; daſs überhaupt die Trennung blos vermöge eines Ueberschusses erfolgt, nicht aber vermöge der vollen Wirkung des Pols. Dieser Ueberschuſs braucht aber keinesweges nothwendig hinzureichen, auch eine dauernde Verbindung mit dem Platin zu vermitteln. Uebrigens sehen wir ja auch bekanntlich die Metalle oft in der Kette Verbindungen eingehen, wozu sie auſser der Kette nicht leicht fähig sind. Wie vermag die *chemische* Ansicht des Galvanismus dieses zu erklären?

Daſs übrigens die Unfähigkeit *einfacher* Substanzen, eine Ueberführung zu den Polen zu erfahren, als unmittelbare Folgerung aus der vorgetragenen Ansicht hervorgeht, und daſs der Satz Faraday's (Ann. XXXIII. S. 517), „daſs die Elektricität, welche eine gewisse Menge Substanz zersetzt, und die, welche bei der Zersetzung derselben Menge entwickelt wird, gleich sind", sich mindestens in sehr nahe Beziehung dazu setzen läſst, leuchtet wohl ohne Weiteres ein. Ich sehe überhaupt nichts in Faraday's Versuchen, was nicht mindestens eben so gut für meine, als seine Ansicht sich geltend machen lieſse; es ist aber nicht meine Absicht, Sie durch weitere Erörterungen über diesen Punct zu ermüden [1]).

1) Der geehrte Verfasser schrieb den vorstehenden Aufsatz zunächst zu meiner Notiz, mir es jedoch freistellend, denselben zu veröffentlichen, wenn einmal von dem darin verhandelten Gegenstande die Rede seyn sollte. Es schien mir, als sey gerade jetzt, wo die Theorie der Säule von so verschiedenen Seiten discutirt wird, ein passender Zeitpunkt, von dieser Erlaubniſs Gebrauch zu machen. P.

III. Ueber die elektrische Intensität der isolirten Säule, von G. Th. Fechner.

In den mir bekannten Lehrbüchern der Physik finde ich allenthalben angeführt, dafs bei der, an beiden Polen isolirten Voltaischen Säule ein Indifferenzpunct in die Mitte falle, dafs die Intensität von da nach beiden Polen zu gleichmäfsig fortschreite, und die Intensität beider Pole selbst gleich sey. So ist es u. a. auch in Gehler's Wörterbuch (Bd. IV. S. 832) und im mathematischen Supplement zu Baumgartner's Naturlehre (S. 808) angegeben [1]). Inzwischen läfst sich leicht aus den anerkannten Grundgesetzen der galvanischen Elektricität zeigen, dafs diefs blos dann richtig seyn könne, wenn die elektrischen Capacitäten [2]) (Ableitungsgrö-

1) In meinem eigenen Lehrbuch des Galvanismus, welches der Uebersetzung des Biot'schen Lehrbuchs als dritter Theil eingeschaltet ist, S. 42, ist der Einflufs der verschiedenen Capacitäten der Pole zwar berücksichtigt, aber das genaue Abhängigkeitsverhältnifs der Intensität davon nicht hergeleitet, und überhaupt die ganze Theorie der isolirten Säule nur ungenügend dargestellt worden.

2) Unter elektrischer Capacität der Körper verstehe ich diejenige (verhältnifsmäfsige) Menge Elektricität, welche sie, mit demselben Elektricitätsquell gleichzeitig auf dieselbe Weise in Verbindung gesetzt, aufnehmen (bezogen auf eine beliebige Einheit). Bekanntlich hängt diese Capacität theils von der Gröfse der Oberfläche, theils von der Gestalt, aber nicht von der Materie der Körper ab, kann auch durch besonders hinzutretende condensirende Ursachen vergröfsert werden. In Obigem werde ich die elektrischen Capacitäten immer den Oberflächen einfach proportional setzen. Der im allgemeinen stattfindende Fall, wo sie es nicht sind, indem wegen der Gestalt locale Verdichtungen der Elektricität (an den Rändern, Ecken u. s. w.) stattfinden, läfst sich leicht auf den obigen zurückführen, indem man bei Substituirung der Capacitäten in den obigen Formeln alle diese Stellen im Verhältnifs der Verdichtung vergröfsert annimmt, und die dann aus den Formeln sich ergebende Intensität für diese Stellen mit dem Verdichtungsverhältnifs multiplicirt.

ſsen) beider Pole einander gleich sind, und wenn zugleich auch die Plattenpaare in der Säule selbst einander gleich sind, oder vielmehr gleiche elektrische Capacitäten haben. Nicht minder lehrt die Erfahrung, daſs in dem Maaſse, als sich die elektrische Capacität eines Pols gegen die des anderen vergröſsert, seine Intensität gegen die des letzteren abnimmt.

Der Fall gleicher Capacitäten der Pole unter sich und der Plattenpaare untereinander, kommt bei Versuchen mit einer Säule nicht leicht vor; denn bei Prüfung der Intensität eines Pols oder einer Platte inmitten der Säule, wird (wofern man sich nicht der Uebertragung durch ein Prüfungsscheibchen bedient), die Capacität des betreffenden Pols oder der betreffenden Platte durch Ansatz des Elektrometers, wohl gar des Condensators, vergröſsert, aus welchem Umstande man auch schon früher ganz genügend erklärt hat, warum der Condensator bei isolirten Säulen keine nützlichen Dienste leistet. Es kann demnach nicht ohne Nutzen seyn, über die hierbei obwaltenden Verhältnisse nähere Bestimmungen zu geben. Diese lassen sich leicht aus folgenden Sätzen ableiten: [1])

1) Die *Gesammtquantitäten* positiver und negativer Elektricität, die respectiv auf beiden Platten eines Elektromotors sich vorfinden, sind einander gleich, was aus ihrer Entstehung durch Zersetzung der natürlichen Elektricitäten folgt, auch mindestens für gewisse Fälle, leicht durch Erfahrung zu bewähren ist.

2) Die Summe der *Intensitäten* auf beiden Platten, oder wenn man der Intensität der negativen Elektricität das negative Vorzeichen giebt, ihre Differenz, bleibt bei allem Wechsel ihrer Capacität eine constante Gröſse.

1) Bemerkung verdient, daſs im Folgenden blos die, bei der Berührung *freie*, Elektricität der Platten in Betracht gezogen ist, nicht die an den Berührungsflächen condensirte, welche, da die Platten ungetrennt bleiben, ins Spiel der Erscheinungen nicht eingeht.

Dieser Satz, obwohl es meines Wissens an einer directen experimentalen Bewährung desselben noch fehlt, wird doch durch die allgemeine Uebereinstimmung aller daraus zu ziehenden Folgerungen mit der Erfahrung so gut bestätigt, dafs man ihn wohl allgemein als sicher genug begründet hält und halten kann [1]).

3) Die auf jeder Platte entwickelte Elektricität vermag sich mit gleichförmiger Intensität über alle mit ihr in Verbindung gesetzte leitende Oberflächen zu verbreiten.

Da es mir schien, dafs bei letzterem Satze noch in Frage gestellt werden könne, ob nicht die Intensität vielmehr mit der Entfernung von der Berührungsoberfläche abnehme; so habe ich folgenden Versuch in Bezug darauf angestellt.

Ein Wulst von doppelt übersponnenem ganz dünnen kupfernem Multiplicatordraht, welcher eine Länge zwischen 16000 und 17000 par. Fufs hatte, wurde an beiden Enden von Seide befreit, und das eine Ende mit einem Zinkstück so in Verbindung gesetzt, dafs ein ganz kleines Drathendchen, von blos einigen Linien Länge, vom Zinkstück abstehend blieb. Mochte ich nun dieses, der Berührungsstelle ganz nahe Endchen, oder das durch eine Drahtlänge von mehr als 16000 F. davon getrennte Ende am Condensator entladen, während ich das Zink mit der Hand fafste, so verhielt sich doch die Stärke des Ausschlages in beiden Fällen ganz gleich. Diesen Ver-

1) Interessant genug ist, dafs diefs Gesetz sich selbst für den Fall bewährt, wo man *beide* Platten eines Elektromotors zugleich mit dem Erdbodem (und dadurch zugleich unter sich) in Verbindung setzt. Stehen sie beide durch gleich gute Leitung mit dem Boden in Verbindung, so geben sie am Condensator gleich starke Ausschläge; sonst giebt diejenige einen schwächeren, die durch bessere Leitung mit dem Boden communicirt. Wir haben also hier den Fall von Körpern, welche ungeachtet der Nichtisolirung dauernd elektrisch geladen sind. Wird blos eins von beiden Metallen mit dem Boden in Verbindung gesetzt, so hört seine Wirkung gänzlich auf.

such habe ich zu verschiedenen Zeiten, auch mit ausgestreckten, dann natürlich kleineren Drathlängen wiederholt.

Gelegentlich will ich hiebei einer Beobachtung erwähnen, die vielleicht nicht ganz ohne Interesse ist, indem sie zeigt, wie man mittelst des Multiplicators im Stande ist, die vertheilende Wirkung der Elektricität eines einfachen Elektromotors bemerklich zu machen. Ein sehr dünner Multiplicatordraht von nicht ganz 3000 F. Länge war mit etwas mehr als 3000 Windungen um ein kupfernes Gestell gewunden. Da der Verfertiger vernachlässigt hatte, die Ränder an den Stäben des Gestelles gehörig abzurunden, so hegte ich, obwohl er die zu erwartende Wirksamkeit zu erkennen gab, doch die Besorgnifs, diese Ränder des Gestelles könnten an einigen Stellen in den Seidenüberzug des Drahts einschneiden, und dadurch mehrere Stellen des Draths in eine, die Wirkung schwächende, fremdartige Communication bringen. Um mich hiervon zu überzeugen, befestigte ich an das eine Ende des Drahts ein Zinkstück, und entlud, während das Zink mit dem Boden in Verbindung stand, das isolirt gehaltene Gestelle am condensirenden Elektroskop, aus dem Gesichtspunkte, dafs im Fall einer Communication des Gestelles mit dem Draht, das Gestell die negative Elektricität, welche der Draht durch Berührung des Zinks erlangt, theilen müfste. In der That zeigte sich ein deutlicher negativer Ausschlag. Ich liefs demnach, um dem Multiplicator den vermeintlich hiedurch erwiesenen Uebelstand zu benehmen, den ganzen Draht abwickeln, die Ränder des Gestelles gehörig abstumpfen und dasselbe überdiefs mit seidenem Bande so umwinden, dafs der Draht nach dem abermaligen Aufwickeln keine möglichen Berührungspuncte mehr mit dem Metall des Gestelles finden konnte. Dessenungeachtet trat bei Wiederholung des Versuches, zu meiner Ueberraschung, abermals der negative Ausschlag ein; welcher dagegen

bei Fortlassung des Zinkstücks durchaus wegfiel. Da die metallische Berührung des Drahts und Gestelles ganz unmöglich gemacht war, so konnte der Erfolg dieses Versuches in nichts anderem begründet liegen, als darin, daſs die direct durch Berührung mit dem Zink elektrisch gemachten Kupferdrathwindungen durch Vertheilung auf die Theile des Gestelles wirkten, um die sie gewunden waren, und indem die positive Elektricität an den umwundenen Stellen gebunden blieb, dagegen die negative in die vom Draht freien Stellen zurückgetrieben wurde. Daſs diese Erklärung die richtige sey, ergab sich theils aus den näheren Umständen des Versuches [1]), theils daraus, daſs ein anderer Multiplicator mit einer noch gröſseren Anzahl Windungen, dessen Gestell ebenfalls mit Seide umwickelt war, ganz dasselbe Verhalten in noch stärkerem Grade zeigte, während ich bei anderen Multiplicatoren mit wenigen und dick übersponnenen Windungen nichts deutliches davon bemerken konnte. Endlich habe ich auch dasselbe an metallischen Röhren und Cylindern, die mit übersponnenem Draht (behufs elektromagnetischer Versuche) umwickelt waren, wieder gefunden; und zwar so stark, daſs der durch die secundäre Elektricität erzeugte Ausschlag merklich (so weit man nämlich nach den Ausschlägen eines Goldblattes urtheilen kann) gleiche Stärke mit dem durch die primäre zu erhaltenden hatte, obwohl nie eine gröſsere.

Man

1) Der Ausschlag verschwand nämlich, wenn das Gestell, während es am Condensator angebracht wurde, zugleich mit dem Boden in Verbindung stand; da doch, wenn er von metallischer Communication des Gestelles mit dem Drahte hergerührt hätte, noch die elektrische Wirkung, zufolge des in der Anmerkung S. 46 Bemerkten, hätte fortbestehen müssen, da auch das Zink mit dem Boden, und zwar absichtlich durch bessere Leitung als das Gestell, communicirte. Auch war der Ausschlag bei isolirtem Gestell beträchtlich schwächer, als derjenige, den ich erhielt, wenn ich den Kupferdraht, selbst bei angefügter Zinkplatte am Elektrometer entlud.

Man könnte glauben, daſs sich selbst ohne Hülfe des Condensators die Elektricität eines kupfernen Multiplicatorwulstes mit angehängter Zinkplatte müſste bemerklich machen lassen; denn wenn alle Windungen negativ elektrisch werden, so scheint es, müſste diese groſse Summe von Elektricität starker Wirkungen fähig seyn. Inzwischen ist es mir durch Anbringung eines solchen Wulstes an mein so empfindliches Elektrometer nicht gelungen, dieſs nachzuweisen; unstreitig, weil die Windungen eines Multiplicatordrahtes, wenn sie zusammengewickelt sind, wegen der repulsiven Kraft der Elektricität nicht so viel Elektricität aufnehmen, als wenn der Draht ausgestreckt wäre.

Nach dieser Abschweifung kehre ich zurück zum Gegenstande. Zuerst will ich, zur leichteren Uebersicht der Resultate, die dafür sich ergebenden Formeln, dann ihre Ableitung besonders mittheilen.

Es sey eine regelmäſsig aufgebaute Säule: Kupfer, Zink, feuchter Leiter, Kupfer, Zink etc. gegeben, die also mit Kupfer anfängt, mit Zink schlieſst. Sie bestehe aus n Plattenpaaren mit $(n-1)$ dazwischen befindlichen feuchten Leitern. Die Polplatten mögen beliebige Capacitäten haben; im übrigen aber seyen die Capacitäten aller innerhalb der Säule liegenden Zinkplatten unter einander gleich, eben so aller Kupferplatten, eben so aller feuchten Leiter, ohne daſs jedoch eine gegenseitige Gleichheit der Capacität, z. B. der Zink- und Kupferplatten, vorausgesetzt wird. Die freie Intensität, welche jede Platte annehmen würde, wenn sie mit der andern heterogenen, bei gleicher Oberfläche und Gestalt, zu einem Elektromotor verbunden wäre, werde $=1$ gesetzt. Es sey Z die Capacität der Zinkplatte, alle daran gefügte Ableitungsgröſsen mit eingerechnet, C eben so die der Kupferpolplatte, S die Capacität der ganzen übrigen Säule (ohne die beiden Polplatten). $A=S+Z+C$ sey die

Capacität der ganzen Säule, I_z die freie Intensität Zinkpols, I_c die des Kupferpols.

Es gelten dann, wenn wir der negativen Elekt tät das negative Vorzeichen geben, folgende zwei G chungen:

$$\left.\begin{aligned} I_z &= \frac{n(S+2C)}{A} \\ I_c &= -\frac{n(S+2Z)}{A} \end{aligned}\right\} \quad \cdot \cdot \cdot$$

Folgerungen hieraus sind: 1) wenn die Capacit der Säulenpole C und Z gegen die Gesammtcapacit der übrigen Säulenglieder verschwinden, so ist die tensität beider Säulenpole einander gleich, wie auch Verhältnifs der Capacitäten C und Z beschaffen seyn m

2) Wenn umgekehrt die Capacitäten beider Säu pole so grofs sind, dafs die Gesammtcapacität der ü gen Säulenglieder gegen jede von ihnen verschwindet verhalten sich die Intensitäten der Pole umgekehrt ihre Capacitäten.

3) Die Summe der Intensitäten beider Pole (ab sehen vom Vorzeichen) bleibt, wie auch die Capac ten an dem Pole sich ändern mögen, immer $=2n$. streitig würde diefs selbst noch dann der Fall seyn, w man nur beide mit dem Erdboden so in Verbindung set könnte, dafs sie nicht zugleich unter sich communicir in sofern eine solche Communication keinen Gleich wichtszustand, für den die vorstehenden Formeln gelt zuläfst. Indefs werden sie noch immer ihre Anwendung den Fall finden, wo sich die Elektricität durch die ga Säule von einem metallischen Gliede derselben zum and unendlich schneller fortpflanzen, als durch den verei genden Leiter abfliefsen kann; wie denn wirklich kannte Versuche lehren, dafs, je schlechter der die P einer Säule verbindede Leiter im Verhältnifs zu den Gl dern der Säule selbst leitet, um so näher kommen Intensitäten der Säulenpole denen einer isolirten Säu

Bei der einfachen Kette, welche man zur Anw

dung der Formeln (1) darauf, als eine auf ihre Polplatten reducirte Säule betrachten kann, findet jene Bedingung bei Schliefsung durch einen feuchten Leiter wirklich statt; denn da hier zwischen beide Pole kein anderer feuchter Leiter tritt, so vermag sich in der That die Elektricität durch die blofs metallischen Glieder derselben fast unendlich schneller fortzupflanzen, als durch den schliefsenden feuchten Leiter hindurch zu vereinigen.

Bei Bestimmung der Intensität der zwischen den Polen befindlichen Platten wollen wir stets vom Kupferpol zu zählen anfangen, so dafs die *erste* Kupferplatte der Kupferpol selbst, die *erste* Zinkplatte die dem Kupferpol anliegende Zinkplatte heifse. Die Intensität der $m$ten Zinkplatte heifse I_{zm}, die der $m$ten Kupferplatte I_{cm}, dann haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} I_{zm}=I_c+2m \\ I_{zm}=I_c+2(m-1) \end{array}\right\} \quad \ldots \ldots (2)$$

wobei nicht zu vergessen, dafs I_c, d. i. die Intensität des Kupferpols, negativ, also subtractiv zu nehmen ist.

Im Fall einer gleichen Capacität beider Pole, wo $I_c=-n$, gehen diese Formeln über in:

$$\left.\begin{array}{l} I_{zm}=2m-n \\ I_{cm}=2(m-1)-n \end{array}\right\} \quad \ldots \ldots (3)$$

was mit den gewöhnlichen Angaben über die isolirte Säule übereinstimmt.

Man erkennt aus den Formeln (2), dafs, welches Verhältnifs auch zwischen den Capacitäten beider Pole bestehen mag, doch die Intensitätsdifferenz von einer Platte zur gleichnamigen folgenden immer 2 bleibt (unter Voraussetzung der S. 49 angenommenen Einheit), wie im Fall gleicher Capacitäten, so dafs es immer hinreicht, die Intensität der Pole und die Zahl der Plattenpaare zu kennen, um daraus die Intensität aller zwischenbefindlichen Platten zu bestimmen, der Indifferenzpunkt wird immer von der Mitte näher nach dem Pole von gröfserer Capacität rücken müssen, und bestimmt sich durch

den Werth von m, den man erhält, wenn man in den Formeln (2) I_{zm} und I_{cm} Null setzt. Eigentlich sind die Formeln (2) für Versuche ohne sonderliche Bedeutung, wenn nicht etwa die Prüfung der Intensität mittelst eines isolirten Prüfungsscheibchen geschehen kann, da sonst die Capacität der geprüften Platte durch Ansatz des Elektrometers selbst vergröfsert wird, während die vorigen Formeln eine gleiche Capacität aller Plattenpaare, mit Ausnahme der Pole, voraussetzen. Es dürfte daher nützlich seyn, auch die Formeln für den Fall anzugeben, wo eine Platte irgendwo zwischen den Polen eine andere Capacität, als die übrigen hat.

Nehmen wir an, zur Capacität der $p$ten Zinkplatte (vom Kupferpol an gerechnet) sey die Capacität E gefügt worden (welches E hier die, der $p$ten Platte an sich zukommende, Capacität nicht mit einschliefst), so wird die Intensität I_{zp} dieser $p$ten Zinkplatte gegeben durch:

$$I_{zp}=\frac{2pA-n(S+2Z)}{A+E} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

In dieser Formel, so wie in den folgenden, drückt A die totale Capacität der Säule mit Ausschlufs von E aus; und S die Capacität der Säule, mit Ausschlufs von $(C+Z+E)$, d. h. mit Ausschlufs der Pole und der zugefügten Capacität, so dafs also S hier, wie früher $=A-(Z+C)$.

Ist andererseits die Capacität E zur $p$ten Kupferplatte gefügt, so braucht man, um ihre Intensität zu finden, in vorige Formel blofs zu substituiren $(p-1)$ für p.

Durch Vergleichung vorstehender Formel mit (2), worin der Werth für I_c aus (1) zu substituiren, findet man (indem man $p=m$ setzt), dafs die Intensität *irgend einer* Platte in der Säule durch Zufügung der Capacität E zu ihr eine Schwächung im Verhältnifs von $\frac{A}{A+E}$ erfährt, d. i. dafs die neue Intensität zur früheren sich

verhält wie die frühere Gesammtcapacität der Säule zu der neuen, um E vermehrten.

Jedoch nicht allein die Intensität der *p*ten Platte, zu welcher die Zufügung von E erfolgt, ändert sich hiedurch, sondern auch die Intensität jeder andern Platte in der Säule und der Pole selbst.

Im Fall die Capacität E zur *p*ten *Zink*platte gefügt wird, ist die hiedurch geänderte Capacität der Pole:

$$I_z = \frac{n(S+2C)+2(n-p)E}{A+E} \quad . \; . \; (5)$$

$$I_c = -\left[\frac{n(S+2Z)+2pE}{A+E}\right] \quad . \; . \; . \; . \; (6)$$

die Capacität der *m*ten Platte aber in der Säule (vom Kupferpol an gezählt) ist:

$$I_{zm} = \frac{2pA-n(S+2Z)}{A+E}+2(m-p) \qquad (7)$$

$$I_{cm} = \frac{2pA-n(S+2Z)}{A+E}+2(m-p-1) \quad (8)$$

Ist die Capacität E vielmehr zur *p*ten *Kupfer*platte gefügt, so braucht man in vorige vier Formeln wiederum blofs $(p-1)$ für p zu substituiren.

Die Ordnungszahl m' der Zinkplatte, wohin der Nullpunkt der Säule fällt, wenn E zur *p*ten Zinkplatte gefügt wird, ist:

$$m' = \frac{2pE+n(S+2Z)}{2(A+E)} \quad . \; . \; . \; . \; (9)$$

Addirt man den Ausdruck von I_c in (6) mit entgegengesetztem Vorzeichen zum Ausdruck von I_z in (5), so ergiebt sich, mit Rücksicht darauf, dafs $S+C+Z=A$, dafs, wie und wo auch die Capacität einer Platte zwischen den Säulenpolen abgeändert, doch die Summe der Intensitäten beider Pole (abgesehen vom Vorzeichen) stets $2n$ bleibt. Nicht minder ergiebt sich aus den Formeln (7) und (8), dafs der Intensitätsunterschied von einer Platte zur gleichnamigen nächsten auch jetzt noch $=2$ ist.

Setzt man eine Säule irgendwo (an der *p*ten Zinkplatte) mit dem Erdboden in Verbindung, d. h. macht man E unendlich, so ist es (nach Formel 5 und 6) so gut, als theilte man die Säule in zwei nicht isolirte Säulen, welche am nicht isolirten Pole (der *p*ten Platte) zusammenstofsen, und deren eine aus $(n-p)$, die andere aus p Plattenpaaren besteht.

Die Herleitung vorstehender Formeln findet auf folgende Weise statt: Betrachten wir zuvörderst einen einfachen Elektromotor, dessen Platten respective die Capacitäten C und Z, und die Intensitäten I_c und $+I_z$ haben. Dann erhalten wir, unter Annahme der S. 49 bemerkten Einheit, vermöge der beiden ersten der, S. 45 angeführten Sätze, die beiden Gleichungen:

$$ZI_z = -CI_c$$
$$I_z - I_c = 2,$$

woraus sich findet:

$$I_z = \frac{2C}{Z+C} \quad \ldots\ldots \quad (a)$$

$$I_c = -\frac{2Z}{Z+C} \quad \ldots\ldots \quad (b)$$

Nach diesen beiden Formeln können wir nun auch die Intensität der Elektricität berechnen, welche jedes Plattenpaar innerhalb einer Säule selbstständig entwikkelt, indem wir dabei zur Capacität jeder Platte den Theil der Säule mit hinzurechnen, über den sich die Elektricität von der betreffenden Platte aus zu verbreiten hat. Die Intensität der Pole wird dann erhalten durch Summation der Intensität, welche im Polplattenpaar selbstständig entwickelt wird mit den Intensitäten, welche von den übrigen Plattenpaaren auf denselben Pol durch Ueberleitung übergehen.

Es werde nun der Erfolg gesucht, den diese Summation für den Zinkpol, d. i. die Zinkplatte des *n*ten Plattenpaars hat, wenn eine Säule aus n Plattenpaaren mit $(n-1)$ dazwischen befindlichen feuchten Leitern

unter den, S. 49, aufgestellten Voraussetzungen gegeben ist, und die Buchstaben die dort angegebene Bedeutung haben. Die Capacität, welche einem Plattenpaare, d. h. einer Zink- und Kupferplatte mit zugehörigem feuchten Leiter zusammen an sich, d. i. ohne Hinzurechnung anderer Säulenglieder, zukommt, heifse a, so ist die totale Capacität der Säule $A=Z+C+(n-1)a$ und die Capacität der Säule ohne die Pole $S=(n-1)a$.

In dem $n$ten Elektromotor ist die Capacität der Zinkplatte Z, die der Kupferplatte $A-Z$; denn da sich von ihr aus die Elektricität über den ganzen übrigen Theil der Säule fortpflanzte, so ist dieser übrige Theil als zu ihrer Capacität mit gehörig anzusehen, wenn es sich darum handelt, die Intensität zu bestimmen, welche die Platten des Zinkpols durch ihre einfache elektromotorische Berührung erlangen. Substituiren wir diese Capacitäten Z und $A-Z$ respective für Z und C in Formel (a), so erhalten wir dadurch als Ausdruck der Intensität, welche die Zink-Polplatte durch Berührung der anliegenden Kupferplatte erhält:

$$\frac{2(A-Z)}{A}.$$

Zu dieser, innerhalb des Plattenpaares selbstständig erweckten, Intensität addiren sich aber nun diejenigen Intensitäten, welche respectiv von der Zinkplatte des $(n-1)$ten, $(n-2)$ten .... (u. s. f.) Plattenpaares durch Ueberleitung auf den Zinkpol übergehen. Um diese zu bestimmen, ist in Betracht zu ziehen, dafs die Capacität des Zinks im $(n-1)$ten Elektromotor oder Plattenpaare ist $Z+a$, indem jetzt die Capacität des $n$ten Elektromotors, auf welcher die Ueberleitung erfolgt, seiner Capacität beizurechnen ist. Nach gleichem Princip ist die Capacität des Zinks im $(n-2)$ten Plattenpaare $Z+2a$, endlich die des Zinks im ersten Plattenpaare $Z+(n-1)a$. Andererseits ist die Capacität des Kupfers im $(n-1)$ten Elektromotor $A-Z-a$, im

$(n-2)$ten $A-Z-2a$, endlich im ersten $A-Z-(n-1)a$. Substituirt man diese Werthe wiederum in Formel (a) respective für Z und C, um so die Intensitäten der Zinkplatten aller einzelnen Plattenpaare zu bestimmen, die sich dann durch Ueberleitung zum Zinkpol summiren, so wird man finden, dafs auf der Zinkpolplatte folgende Intensitäten zusammenfliefsen:

$\frac{2(A-Z)}{A}$ vermöge eigener Elektricitätsentwicklung.

$\frac{2(A-Z-a)}{A}$ vom $(n-1)$ten Plattenpaare übergeleitet.

$\frac{2(A-Z-2a)}{A}$ vom $(n-2)$ten Plattenpaare übergeleitet.

etc.

$2[A-Z-(n-1)a]$ vom ersten Plattenpaare übergeleitet.

Die Summe dieser Werthe ist folgende:

$$\frac{2n(A-Z)-2a[1+2+3\;.\;.\;.\;.\;(n-1)]}{A}.$$

Da nun:

$$2[1+2+3\;.\;.\;.\;.\;(n-1)]=n(n-1),$$

so geht voriger Ausdruck, welcher den Werth von I_z giebt, mit Rücksicht, dafs $A=Z+C+(n-1)a$ und $(n-1)a=S$, über in:

$$I_z=\frac{n(S+2C)}{A},$$

welches die Formel (1) für den Zinkpol ist. Durch eine analoge Herleitung finden wir die zugehörige Formel für den Kupferpol.

Die Herleitung der Formel (4), welche für eine, zwischen den Polen befindliche Platte bei Zufügung irgend einer Capacität zu derselben gilt, kann nach folgender Betrachtung geschehen. Man denkt sich die ganze Säule durch die betreffende Platte in zwei partiale Säulen getheilt; so dafs diese Platte eben sowohl den negativen Pol der einen Säule, als den positiven Pol der andern

bildet (oder zu dem betreffenden Pol gehört). Man bestimmt nun die Intensität dieser Platte nach den Formeln (1), indem man sie erst als den Pol der einen Partialsäule betrachtet, und die ganze andere Partialsäule mit zu ihrer Capacität rechnet; dann, indem man sie als den Pol der andern Partialsäule betrachtet, und nun die erste Partialsäule zu ihrer Capacität rechnet. Die Differenz beider Intensitäten, da sie entgegengesetzter Natur sind, giebt die wirkliche Intensität.

Nach einer analogen Herleitungsweise, die ich, da sie in der Ausführung ohne Schwierigkeit, in der Darstellung aber umständlich ist, nicht hersetzen will, sind auch die Formeln (5) bis (9) gefunden, von deren Richtigkeit sich leicht jeder selbst durch Vornahme dieser Entwicklung überzeugen kann.

Da man sich zur Prüfung der Intensität der Säule des condensirenden Elektroskops zu bedienen pflegt, durch Ansatz desselben an die prüfende Platte aber die Capacität, und mithin Intensität derselben abgeändert wird, so wird es nicht überflüssig seyn, die Anwendung der vorigen Formeln auf diesen Fall noch besonders zu betrachten.

Stellen wir uns vor, zum Zinkpol, der nach Formel (1) die Intensität

$$\frac{n(S+2C)}{A}$$

hat, werde ein condensirendes Elektroskop, welches bei stattfindender Condensation die Capacität K hat, gefügt, so wird hiedurch die Intensität des Zinkpols (an den Stellen wo keine Condensation stattfindet) übergehen in

$$\frac{n(S+2C)}{A+K},$$

wo A die Capacität der Säule noch ohne hinzugefügten Condensator bezeichnet. Der Condensator (sammt Elektroskop) läſst sich als aus zwei Theilen bestehend betrachten, einer Oberfläche von der Capacität F, auf wel-

cher keine Condensirung statt hat, und einer zweiten, von der Capacität G, welche durch $m$fache Condensirung in mG übergeht. Sonach ist $K=F+mG$, und die condensirte Intensität auf der condensirenden Fläche

$$=\frac{mn(S+2C)}{A+F+mG},$$

Es giebt also ein Maximum der Condensirung, welches dann stattfindet, wenn $A+F$ gegen mG verschwindet; und diefs Maximum der mittelst des Condensators zu erlangenden Intensität verhält sich zu der Intensität, welche, ohne Zufügung des Condensators, auf dem Pole der Säule statt gehabt haben würde $=A:G$, d. h. wie die Capacität der ganzen Säule, ohne Condensator und Elektroskop, zur Capacität der condensirenden Oberfläche des Condensators noch ohne Condensation. Es geht hieraus hervor, dafs nur ein Condensator von sehr kleiner Oberfläche und sehr starker condensirender Kraft, bei Anbringung an einem Pole der isolirten Säule, Nutzen gewähren kann.

Da man beim Gebrauche des condensirenden Elektroskops, nach erfolgter Ladung, dasselbe von der Säule trennt und die Condensation aufhebt, wonach sich die vorher auf der condensirenden Oberfläche G verdichtete Elektricität mit über die nicht condensirende Oberfläche F verbreitet, so ist, um die Intensität des condensirenden Elektroskops nach dieser Operation zu finden, obiger Ausdruck eigentlich noch mit $\frac{G}{F+G}$ zu multipliciren.

Schliefslich möge noch eines Umstandes gedacht werden, über den uns alle bisherigen Experimental-Untersuchungen, welche über die Säule geführt worden sind, in Ungewifsheit lassen. Verbreiten sich die Elektricitäten im Gleichgewichtszustande, wie er bei der ungeschlossenen Säule statt hat, blofs längs der äufsern Oberfläche der Säule, oder auch in einigem Grade zwischen

die Berührungsflächen der feuchten Scheiben und Metallplatten? Natürlich mufs die Entscheidung dieser Frage auf den Werth von S in vorstehenden Formeln den entschiedensten Einflufs haben. Ich hoffe, mittelst einer elektrometrischen Vorrichtung, die ich mir dazu fertigen lasse, hierauf bald eine bestimmte Antwort geben zu können. Einige vorläufige Versuche scheinen mir anzuzeigen, dafs blofs die Aufsenfläche in Betracht zu ziehen sey.

IV. *Einige Bemerkungen über Fechner's „Rechtfertigung der Contact-Theorie des Galvanismus;" von C. F. Schönbein.*

Es ist meine Absicht nicht, hier in eine specielle Erörterung der Arbeit einzutreten, welche der eifrige und verdiente Forscher auf dem galvanischen Gebiete unter obigem Titel neulichst in den Annalen veröffentlicht hat. Die Würdigung der Einwürfe, welche von Fechner gegen die Fundamentalversuche De la Rive's vorgebracht worden sind, überlasse ich vor der Hand dem Genfer Physiker selbst, der nach so starken Angriffen das wissenschaftliche Publicum wohl nicht lange auf seine Vertheidigung warten lassen kann. Ich gedenke in dieser Abhandlung hauptsächlich nur den Versuch zu besprechen, welchen Fechner als *Experimentum crucis* gegen die chemische Theorie geltend zu machen sucht, und von dem Seite 509 in No. 12, 1837, der Annalen die Rede ist. Zunächst will ich die Resultate anführen, die in Beziehung zu dem fraglichen Gegenstand stehen, und zu welchen mich meine neueren Volta'schen Untersuchungen geführt haben. Ich bediente mich bei denselben eines Galvanometers, das einige Tau-

send Windungen hat, mit einem äufserst leicht beweglichen astatischen System von Nadeln versehen ist, und das somit einen hohen Grad von Empfindlichkeit für Volta'sche Ströme besitzt.

Erste Reihe von Versuchen. Zehn möglichst gleiche Zink-Kupferplattenpaare wurden zu einem Becherapparate so angeordnet, dafs die Stellung der einen Hälfte der Paare widersinnig in Bezug auf die andere Hälfte war. Als Flüssigkeit diente gewöhnliches Brunnenwasser. Im Augenblick des Schliefsens dieser Säule erfolgte eine schwache Ablenkung der Nadel, aber nach wenigen Minuten schon kehrte dieselbe auf Null zurück, und es blieb das Stromgleichgewicht fortdauernd ungestört. Wurde aber, nachdem die Säule einige Zeit geschlossen war, ein Element aus dem einen der beiden Zellensysteme herausgenommen, so ergab sich beim Wiedereintauchen desselben eine Abweichung der Nadel im Sinne des anderen Systems, welche Ablenkung bald etwas mehr, bald etwas weniger, als 20° betrug. Liefs man die Säule geschlossen, so kehrte die Nadel schnell auf Null zurück.

Zweite Reihe von Versuchen. Bestand das Stromgleichgewicht zwischen den beiden vorhin erwähnten Zellensystemen, und wurde zu dem Wasser des einen Zellensystemes $\frac{1}{100}$ gewöhnlicher Schwefelsäure zugefügt, so zeigte sich im Augenblicke des Schliefsens der Säule ein Uebergewicht des Stromes auf Seite der Säurezellen, was durch eine Abweichung der Nadel um einen halben Umkreis in dem angegebenen Sinne angezeigt wurde. Liefs man die Säule geschlossen, so stellte sich das Stromgleichgewicht in ganz kurzer Zeit wieder her. War dieser Zustand eingetreten, so konnte man vermittelst der Platindrähte, welche die Enden der Zellensysteme mit dem Galvanometer leitend verbanden, oder auch durch ein den Säurezellen zugehöriges Plattenpaar die Säure öffnen und schliefsen, ohne dadurch das elektrische Gleichgewicht zu stören. Wurde aber ein Element aus den

Wasserzellen entfernt und dann wieder in seine vorige Stelle gebracht, so ergab sich eine Ablenkung im Sinne der Säurezellen, die etwa 50° betrug; ja, was merkwürdig ist, eine Abweichung im gleichen Sinne, nur eine etwas schwächere, erfolgte, wenn man ein Plattenpaar nur etwas hob und wieder senkte. Bald aber trat auch in diesen beiden Fällen wieder das Stromgleichgewicht ein. Eine andere sonderbare, von mir beobachtete Thatsache, die Erwähnung verdient, ist die, daſs wenn durch Oeffnen und Schlieſsen der Säule vermittelst eines Elementes der Wasserzellen, das Stromgleichgewicht gestört wurde, unmittelbar nachher auch eine Ablenkung der Nadel im gleichen Sinne, jedoch in etwas schwächerem Grade, erhalten werden konnte, dadurch, daſs man durch einen der Platindrähte oder durch ein Plattenpaar der Säurezellen die Verbindung der Säule mit dem Galvanometer aufhob und wieder herstellte. Einige Minuten reichten jedoch immer hin, die Säule, wenn man sie in Ruhe lieſs, zu indifferenziren, d. h. in einen Zustand des elektrischen Gleichgewichtes zu versetzen, aus welchem sie allein nur wieder durch Wegnahme und Wiedereinsetzung, oder durch Hebung und Senkung eines Elementes der Wasserzellen gebracht werden konnte. Die Gröſse der Stromdifferenz, welche durch das angegebene Mittel erzielt wurde, zeigte sich sonderbarerweise zu verschiedenen Zeiten, wo der Versuch angestellt wurde, sehr verschieden; ja manchmal war es gar nicht möglich, die Säule auf die erwähnte Weise elektrisch zu differenziren; obgleich die Umstände ganz so zu seyn schienen, wie in den Fällen, wo das Gegentheil erfolgte. Bei Anwendung eines Wassers, das auf 100 Th. einen Theil Schwefelsäure enthielt, zeigte sich im Momente der Schlieſsung der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, die sich aber bald auf Null reducirte. Das gleiche Resultat wurde erhalten bei Verwechslung der Plattenpaare der beiden Zellensysteme;

auch konnte die Säule auf die oben angegebene Weise differenzirt werden. Bei 1½ Th. Säure keine Ablenkung; bei 2 Th. dito; bei 2½ Th. anfangs ganz schwache Ablenkung im Sinne der Wasserzellen. Wurde bei diesem Versuche das Wasser, das einige Stunden functionirt hatte, durch frisches ersetzt, so erfolgte beim Schliefsen der Säule eine Abweichung von 90° im Sinne der Säurezellen, welche aber nur von ganz kurzer Dauer war, und der schon nach kaum einer Minute das Gleichgewicht folgte. Bei 3 Th. Säure keine Abweichung, bei 3½ dito; bei 4 nur eine augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei 4½ keine; bei 5 dito; bei 5½ nur eine schwache augenblickliche im Sinne der Säurezellen; bei 6 dito, aber im Sinne der Wasserzellen; bei 7 und 8 dito, um etwa 40°; bei 9, 10, 11 keine Abweichung; bei 15 starke Abweichung im Sinne der Säurezellen, schnell trat jedoch wieder Gleichgewicht ein; bei 20 Th. Säure und 100 Th. Wasser keine Abweichung.

Dritte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellensystem ein Gemisch aus 100 Th. Wasser und 1 bis 10 Th. gewöhnlicher Salzsäure bestehend, während das andere System blofs Wasser hatte, so erfolgte keine Ablenkung der Nadel; bei 15 Th. Säure anfänglich auch keine, bald aber wurde die Nadel um 40° im Sinne der Wasserzellen abgelenkt; sie kehrte jedoch wieder auf Null zurück, um aber später wieder in der angegebenen Richtung abzuweichen. Dieser Wechsel von Gleichgewicht und Störung desselben trat verschiedene Male ein. Bei 20 bis 25 Th. Säure ziemlich lang dauernde Abweichung von 40° im Sinne der Wasserzellen. Bei 30 Th. Säure wurde im gleichen Sinne die Nadel mehre Male im Kreise herumgetrieben. Der gleiche Versuch mit 25 und 30 Th. zu einer andern Zeit angestellt, lieferte ein ganz anderes Resultat; es wurde nämlich das Gleichgewicht weder in dem einen noch andern Sinne gestört.

Vierte Reihe von Versuchen. Enthielt das eine Zellensystem blofs Wasser, das andere eine Flüssigkeit die aus 100 Th. Wassers und 5, 10, 15, 20 Th. gewöhnlicher Salpetersäure bestand, so blieb beim Schliefsen der Säule die Nadel in vollkommener Ruhe. Bei 25 Th. Säure ergab sich eine Abweichung von 50° im Sinne der Wasserzellen, und zwar eine ziemlich lang andauernde; bei 30 Th. schwächere Ablenkung in gleichem Sinne; bei Verwechslung der Plattenpaare der Systeme zeigte sich im letzteren Versuche gar keine Stromdifferenz. Es verdient hier noch bemerkt zu werden, dafs in den meisten der angeführten Fälle, wo das Stromgleichgewicht entweder schon beim Schliefsen der Säule bestand oder bald nachher eintrat, die Plattenpaare der Wasserzellen durch Platindrähte ersetzt werden konnten, ohne dafs dadurch eine wesentliche Veränderung in dem elektrischen Zustand der Säule herbeigeführt worden wäre; und erfolgte auch anfänglich eine Störung des Gleichgewichts, so stellte sich dasselbe in wenigen Augenblicken wieder her.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich nun als Hauptresultat, dafs nur in seltenen Fällen die Ungleichheit der Flüssigkeit der beiden Zellensysteme ein elektrisches Uebergewicht des einen Systemes über das andere bestimmt, und dafs in dem Falle, wo die Plattenpaare beider Systeme gleich sey, das Stromgleichgewicht die Regel ist. Wenn ich anders die Angaben Fechner's richtig verstanden habe, so scheinen dieselben die Behauptung zu enthalten, dafs, falls zwischen den Systemen der in Wasser befindlichen Plattenpaare elektrisches Gleichgewicht besteht, dieses gestört werde, wenn man in eines der Systeme Säure bringt, und zwar so, dafs das unter solchen Umständen eintretende Uebergewicht auf Seite der Wasserzellen wäre. Würde dem wirklich so seyn, so stände diese Thatsache, wie mir scheint, im Widerspruche mit den Grundsätzen der Con-

tacthypothese; denn diesen zufolge wirkt, nach Fechner's eigenen Worten, »die Zufügung der Salzsäure verstärkend nur durch Verminderung des in der Kette vorhandenen Leitungswiderstandes, und diese Verminderung kommt der Elektricität, welche sich durch Contact in den Zellen ohne Säure entwickelt, in ihrem Kreislaufe durch die ganze Kette eben so gut zu Statten, als der Elektricität der Plattenpaare, die sich unmittelbar in der sauren Flüssigkeit befinden.« Wenn dieses der Fall ist, wie kann denn, da nach der Volta'schen Theorie beide Systeme der Elemente eine gleiche Menge von Elektricität entwickeln, unter den obwaltenden Umständen eine Stromdifferenz entstehen? Wie mir vorkömmt, dürfte, eine genügende Antwort auf diese Frage zu geben, der Contacthypothese sehr schwer fallen. Wie ich aber vorhin schon bemerkte, sind die Stromdifferenzen nur seltene, und ich möchte sagen nur zufällige Ausnahmen von der Regel, und es findet, gerade so, wie es Volta's Ansicht verlangt, durchschnittlich elektrisches Gleichgewicht statt.

Aber steht denn ein solches Gleichgewicht bei einer so grofsen Differenz der beiden Zellensysteme in Bezug auf die in derselben stattfindenden chemischen Thätigkeiten im Widerspruche mit den Grundsätzen der chemischen Theorie? Ich antworte mit Nein, und glaube diese Behauptung durch folgende Gründe rechtfertigen zu können. Die chemische Theorie nimmt allerdings an, dafs das Quantum der in einer hydroelektrischen Kette entwickelten Elektricität in einem directen Verhältnisse zu der Summe der in ihr stattfindenden chemischen Thätigkeiten stehe, und ich sollte denken, dafs die Richtigkeit einer solchen Annahme durch die Faraday'schen Resultate aufser allen Zweifel gestellt worden ist. Zu gleicher Zeit behauptet aber auch die nämliche Theorie, dafs die an den Endgliedern einer Säule auftretenden entgegengesetzten Elektricitäten, falls dieselbe geschlossen ist, auf

auf zwei Wegen mit einander sich vereinigen. Ein Theil dieser Elektricitäten gleicht sich durch die Säule selbst aus, wodurch dasjenige entsteht, was De la Rive contrecourant nennt; ein anderer Theil aber vereinigt sich durch das die Pole der Säule verbindende Leitungsmittel, und hierin haben wir das, was man gewöhnlich als den eigentlichen Strom der Säule betrachtet. Je schlechter nun die Leitungsfähigkeit des Mediums, durch welches die Pole mit einander communiciren, und je geringer der Leitungswiderstand ist, den die Säule selbst einem Strome entgegensetzt, eine um so gröſsere Menge von Elektricitäten vereinigt sich innerhalb der Kette. Wie die Erfahrung lehrt, kann das Miſsverhältniſs zwischen der Leitungsfähigkeit der Säule und derjenigen des Mittels, das die Pole verbindet, so groſs werden, daſs durch letzteres keine meſsbare Strommenge mehr geht.

Nehmen wir nun vorerst in unserer oben beschriebenen Vorrichtung an, nur das System der Säurezellen erzeuge Elektricität, und betrachten wir die übrigen Theile des Apparates bloſs als Verbindungsmittel der Pole der Säule, welche durch das Säurezellensystem gebildet wird. Es ist offenbar, daſs der Leitungswiderstand, den das die Pole verbindende Medium in dem vorliegenden Falle leistet, sehr groſs, und um vieles bedeutender ist, als der Widerstand, den die nach Vereinigung strebenden Elektricitäten in dem Säurezellensystem selbst zu überwinden haben. Aus diesem Grunde wird daher auch durch den Galvanometerdraht nur ein sehr kleiner Bruchtheil des von der Säule erzeugten Stromes gehen. Wendet man zur Verbindung der Wasserzellen anstatt der Zink-Kupferplattenpaare Platin an, so wird dadurch der Leitungswiderstand so sehr vermehrt, daſs durch den Galvanometerdraht, d. h. durch die Wasserzellen nicht mehr ein Strom sich bewegt, der im Stande wäre, selbst einen höchst empfindlichen Multiplicator zu afficiren. Werden die Wasserzellen ebenfalls durch ho-

mogene Leitungsbogen, welche aus leicht oxydirbaren Metallen, z. B. aus Eisen, Kupfer, Zink etc., bestehen, mit einander verbunden, so erfolgt eine Abweichung der Nadel im Sinne der Säurezellen. Dieses Resultat erklärt sich ganz einfach aus der Verminderung des Leitungswiderstandes; denn nach De la Rive's, Faraday's, Fechner's und meinen eigenen Untersuchungen leisten Metalle, welche zwischen eine Flüssigkeit gestellt und von dieser chemisch afficirt werden, einem Strome geringeren Widerstand, als der ist, den unter sonst gleichen Umständen Metalle zeigen, die chemisch indifferent gegen die stromleitende Flüssigkeit sind. (Versteht sich von selbst, dafs, im Fall diese Flüssigkeit Wasser ist, zunächst der in demselben aufgelöste Sauerstoff chemisch auf die erwähnten oxydirbaren Metalle wirkt; es kommen jedoch auch hiebei noch chemische Tendenzen mit in's Spiel.) Da ein Verbindungsbogen aus Kupfer-Zink weniger Leitungswiderstand verursacht, als ein solcher aus Platin, so müfste, oben Gesagtem zufolge, eine Abweichung im Sinne der Säurezellen erfolgen, im Fall die Wasserzellen vermittelst Kupfer-Zinkbögen communicirten und letztere nur als Leiter wirkten. Wie schon erwähnt, findet in der Regel eine solche Abweichung nicht statt, und andererseits wissen wir, dafs die Kupferzinkpaare im Wasser für sich selbst einen Strom verursachen, hinsichtlich seiner Richtung entgegengesetzt demjenigen, der in den Säurezellen entsteht. Aus diesen beiden Thatsachen folgt nun, dafs ersterer Strom gerade hinreicht, um demjenigen Strome das Gleichgewicht zu halten, welcher von den Säurezellen aus durch den Galvanometerdraht in die Wasserzellen etc. gehen würde, falls in den letzteren die Kupfer-Zinkbogen blofs als Leiter sich verhielten. Es ergiebt sich, mit andern Worten, aus diesen Thatsachen die Gleichheit beider in Rede stehenden Ströme. Dafs in der That unter den angegebenen Umständen die Ruhe der Galvanometernadel auf der Gleich-

heit dieser Ströme beruht, ergiebt sich auch aus dem Umstande, dafs jene im Sinne der Säurezellen abweicht, sobald man ein Plattenpaar der Wasserzellen umkehrt und eine Ablenkung im Sinne der Wasserzellen eintritt, wenn ein Plattenpaar der Säurezellen in Bezug auf die Anordnung der übrigen diesen Zellen angehörigen Elemente widersinnig gestellt wird; und zwar ist die Gröfse der Abweichung in beiden Fällen die gleiche. Es würde auch zu weit führen, wenn ich hier in eine weitere Erörterung der Frage mich einliefse, warum die beiden fraglichen Ströme gleich grofs seyen; ich will nur so viel bemerken, dafs diese Gleichheit in Verbindung steht mit der bekannten Thatsache, gemäfs welcher zwei Säulen aus der gleichen Art und Anzahl Volta'scher Elemente zusammengesetzt, aber, verschiedene flüssige Leiter habend, dieselbe elektrische Tension an ihren Polen zeigen. Diese Thatsache ist von De la Rive in neuester Zeit mehre Male im Sinne der chemischen Theorie besprochen worden, und ich werde später bei einer anderen Gelegenheit auch wieder auf sie zurückkommen.

Was nun die Ursache der Stromdifferenzen betrifft, welche, meinen oben angeführten Versuchen zufolge, bisweilen eintreten, sowohl im Sinne der Wasserzellen, als auch in demjenigen der Säurezellen, so liegt dieselbe wohl zunächst in Veränderungen begründet, welche die Plattenpaare in Bezug auf ihr Stromleitungsvermögen erleiden. Da die fraglichen Differenzen durchschnittlich sehr klein sind, indem sie nur durch die empfindlichsten Galvanometer angezeigt werden, so folgt auch, dafs die Leitungsmodificationen der Plattenpaare nur sehr unbedeutend sind. Wodurch nun aber diese Veränderungen veranlafst werden, ob durch die chemische Einwirkung der Flüssigkeiten der Zellen auf die Metalle, ob durch mechanische Einflüsse, oder ob sie zusammenhängen mit den Erscheinungen, welche Ritter an den sogenannten secundären Säulen beobachtet hat, weifs ich dermalen

noch nicht anzugeben. Ich werde jedoch, sobald ich die nöthige Mufse hiezu habe, diese interessante Thatsache, wie auch die oben erwähnte Differenzirung unserer symmetrisch widersinnig gebauten Säule zum Gegenstande genauer Untersuchungen machen.

Voranstehende Erläuterungen, denke ich, sollten genügen, um darzuthun, dafs das Resultat des Versuches von Fechner in keinerlei Art von Widerspruch steht mit den Grundsätzen der chemischen Theorie. Um Argumente gegen letztere vorzubringen, von der Art, wie die es sind, welche so eben Gegenstand der Besprechung waren, hätte übrigens meines Erachtens der genannte Naturforscher gar nicht nöthig gehabt die eine Hälfte seiner Säule widersinnig zu construiren. Wird z. B. die eine Hälfte der Zelle mit Säure, die andere Hälfte mit Wasser gefüllt, und werden sämmtliche Plattenpaare nach dem Schema der Volta'schen Säule, d. h. alle rechtsinnig, angeordnet, so ist es eine bekannte Thatsache, dafs der Strom, der aus der ganzen Säule resultirt, viel schwächer ist, als der Strom, den für sich allein die Hälfte der in die Säure eintauchenden Plattenpaare liefert; ja eine geringere Anzahl, als die Hälfte dieser Elemente würde schon die Kraft der ganzen Säule übertreffen. Offenbar könnte man nun auch mit Fechner fragen: Warum, wenn nach der chemischen Theorie die Quantität des Stromes proportional ist der Summe der chemischen Thätigkeiten, zeigt sich der Strom der ganzen Säule schwächer, als der eines Theiles derselben; findet doch im Theil eine geringere chemische Action statt, als im Ganzen? Allerdings müfste die Beantwortung dieser Frage für die chemische Theorie eine baare Unmöglichkeit seyn, würde dieselbe den Leitungswiderstand völlig unbeachtet lassen. Diefs thut sie bekanntlich aber nicht nur nicht, sondern sie würdigt eben so sehr, als es nur immer die Volta'sche Hypothese thun kann, diesen für die Theorie der Säule so wichtigen Um-

stand. Da übrigens De la Rive in seinem Memoir: *Recherches sur la cause de l'Ectricité voltaique*, 1836, den Gegenstand, der sich auf die letztgestellte Frage bezieht, umständlich besprochen hat, so bedarf es von meiner Seite auf dieselbe keiner Antwort mehr. Was das von Fechner, Seite 511 unter 5), gegen die chemische Theorie Gesagte betrifft, so erscheint mir dasselbe eben so wenig begründet, als ich dessen vorhin erwähnten Versuch als *Experimentum crucis* gegen die von mir vertheidigte Ansicht betrachten konnte. Da ich in diesem Aufsatze noch einige andere Gegenstände zu besprechen habe, so vermag ich jetzt nicht in eine specielle Erörterung des fraglichen Einwurfes einzutreten, und ich muſs mich begnügen, demselben nur wiederholt die allgemeine Bemerkung entgegenzustellen, daſs nach den Grundsätzen der chemischen Theorie die in den Endgliedern einer Säule frei werdenden Elektricitäten, theils durch die letztere selbst, theils durch den Schlieſsungsdraht mit einander sich vereinigen, und daſs die Quantität der auf ersterem Wege sich ausgleichenden Elektricitäten die Menge derjenigen Elektricitäten, welche auf dem zweiten Wege zusammentreten, um so mehr übertrifft, je gröſser das Quantum der an den Polen entbundenen $-E$ und $+E$, und je bedeutender der Leitungswiderstand des Schlieſsungsdrahtes ist.

F. erwähnt in seiner Abhandlung des von mir in den Annalen (Bd. XXXIX S. 351) bekannt gemachten Versuches, und spricht demselben alle Beweiskraft zu Gunsten der chemischen Theorie ab. Wenn ich zu voreilig einen Schluſs aus dem Resultate meines Versuches gezogen habe, so kann ich mich wenigstens damit trösten, daſs ein Meister der elektrischen Wissenschaft, Faraday, unabhängig von mir in den ganz gleichen Fehler verfallen ist; denn derselbe hat aus dem Verhalten eines aus Platin und passivem Eisen bestehenden und in Salzsäure eintauchenden Plattenpaares eine Folgerung

abgeleitet, welche mit der meinigen vollkommen übereinstimmt. (Siehe *Philosoph. Mag. Vol. IX p.* 60, 1836.) Der von F. gemachte Vorwurf trifft daher den berühmten englischen Naturforscher eben so stark, als meine Wenigkeit. Indessen ist es mir doch nicht möglich, das über die Richtigkeit unseres Schlusses gefällte Urtheil als entscheidend zu betrachten; denn die Gründe, auf welche sich dasselbe stützt, sind, wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf, Partheigründe, und keine solche, die in der ganzen physikalischen Welt unbestrittene Gültigkeit haben.

Sagen, dafs passives Eisen ein negatives Metall sey, heifst in der Sprache der chemischen Theorie nichts anderes, als dafs dasselbe weniger leicht chemisch afficirt oder oxydirt werde, als gewöhnliches Eisen. Wenn man aber nun Fechner auch wirklich zugesteht, das passive Eisen sey ein sogenanntes negatives Metall, wie kommt es denn, dafs wenn man dasselbe z. B. mit Kupfer Voltaisch combinirt und ein solches Paar in Kupfervitriollösung eintaucht, es (das Eisen) auf einmal wieder ein positives Metall, d. h. Kupfer fällend wird? Wie mir scheint, enthält die Theorie des genannten Naturforschers keinen Grund für irgend eine Veränderung in dem elektromotorischen Verhalten des Eisens unter den angegebenen Umständen.

Eben so schwer möchte es auch F. seyn anzugeben, warum das natürliche Eisen, in Volta'scher Verbindung mit dem passiven, letzteres wieder zum positiven Metalle macht, wenn jenes zuerst in Salpetersäure taucht, und warum umgekehrt das natürlich positive Eisen in den sogenannten negativen Zustand tritt, wenn man es nach dem passiven Eisen in die genannte Säure einführt. Da Fechner's Theorie zufolge die chemische Action keine Elektricitätsquelle ist, so sollte, wird z. B. passives Eisen mit natürlichem combinirt, es in Bezug auf den elektrischen Erfolg völlig einerlei seyn, welches dieser beiden

Metalle zuerst in die Salpetersäure eintaucht; es sollte das negative Eisen bei jeder Schliefsungsweise der Kette fortfahren, seinen elektromotorischen Charakter beizubehalten. Meinen Versuchen zufolge verhält sich das passive Eisen zum gewöhnlichen, im Fall mit dem letzteren die Kette geschlossen wird, negativ; es behält diesen Charakter aber nur einige Augenblicke, und schnell hört jeder Gegensatz zwischen beiden Metallen auf. Taucht man umgekehrt das natürliche Eisen zuerst in gewöhnliche Salpetersäure, so zeigt sich das passive Metall ebenfalls nur für wenige Momente negativ, und sobald es thätig geworden ist, hört jede elektrische Strömung auf. Bringt man einen Eisendraht, der durch wiederholtes Eintauchen in Salpetersäure von 1,35 unthätig gemacht worden ist, in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so kann derselbe ziemlich lange in letzterer stehen, ohne eine Kupferfällung zu veranlassen. Combinirt man aber einen solchen Draht mit Kupfer, und läfst das Paar in die gleiche Metallsalzlösung treten, so schlägt sich augenblicklich Kupfer an dem Eisen nieder. Wird das Galvanometer zwischen das Kupfer und das passive Eisen gebracht, so zeigt sich, dafs ersteres Metall im Augenblicke des Eintauchens noch positiv gegen das Eisen ist; allein schnell folgt Kupferfällung am Eisen und damit auch eine Umkehrung des Stromes. Gewöhnliches Eisen, Zink, Zinn, Kadmium, kurz Metalle, welche chemisch auf die Kupfersalzlösung, wenn auch noch so schwach, wirken, veranlassen die gleiche Erscheinung. Anders aber verhalten sich diejenigen metallischen Körper, welche vollkommen chemisch indifferent gegen das Kupfersalz sind, wie z. B. chemisch reines Gold und Platin. Silber, das nur Spuren von einem leichter oxydirbaren Metalle enthält, wie z. B. Kupfer, wirkt wie dieses Metall. Dafs letzteres von einer Kupferoxydsalzauflösung chemisch afficirt wird, ist eine bekannte Thatsache, und deswegen macht auch das Kupfer keine Aus-

nahme von der vorhin angegebenen Regel. Der Umstand nun, dafs das mit dem passiven Eisen Voltaisch combinirte Metall von der Flüssigkeit, welche das Plattenpaar aufnimmt, chemisch angegriffen wird, wirkt so entscheidend auf das Resultat, d. h. auf das chemische und elektrische Verhalten des Eisens, ein, dafs man, bei vorurtheilsfreier Beurtheilung der in Rede stehenden Thatsachen, wohl kaum umhin kann, als primitive Ursache des positiv und chemisch Thätigwerdens des negativen und chemisch unthätigen Eisens die chemische Action des Metalles zu betrachten, welches mit dem Eisen verbunden ist. Gesteht man aber die chemische Thätigkeit diese Rolle zu, so erklärt man jene damit auch als Elektricitätsquelle.

Nach Fechner's Meinung besteht der passive Zustand des Eisens in einer eigenthümlichen Veränderung der Oberfläche dieses Metalles, welche Veränderung sowohl durch Salpetersäure als salpetersaures Silberoxyd veranlafst werden kann. Ob nun gleich diese Substanzen, und, wie ich anderwärts gezeigt habe, auch die salpetrichte Säure, die Auflösungen der Quecksilbernitrate, Gold, Platinsalze etc. dieselbe Wirkung auf das Eisen hervorbringen; so ist von mir, namentlich in meinem Werkchen: »Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff,« dargethan worden, dafs die Passivität dieses Metalles durch einen elektrischen Strom von bestimmter Richtung und Intensität hervorgerufen werden kann, und dafs die meisten Passivirungsmethoden, wo nicht alle, auf einer solchen Stromwirkung beruhen. Schliefst man z. B. eine Volta'sche Säule mit einem gewöhnlichen Eisendrahte, indem man denselben in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eintauchen läfst, so schlägt sich keine Spur Kupfers an dem Eisen nieder, und es entwickelt sich an diesem Metall Sauerstoffgas, gerade so wie am Platin. Wird aber das Kreisen des Stromes nur für einen Augenblick unterbrochen, so findet sogleich Ku-

pferfällung am Eisendrahte statt. Dieser Versuch, wie viele andere ähnliche, die von mir in den Annalen und in dem vorhin angeführten Werkchen umständlicher beschrieben, als bis jetzt von den deutschen Physikern beachtet worden sind, scheinen zu beweisen, daſs der eigenthümliche Zustand des Eisens eine Stromwirkung ist, die zunächst in einer Veränderung der Affinitätsverhältnisse dieses Metalles zum Sauerstoffe besteht, und die, merkwürdig genug, unter Umständen eintritt, wo man, unseren heutigen Theorien zufolge, gerade den entgegengesetzten Effect erwarten sollte.

Fechner muſs annehmen, daſs das Eisen, so lange es innerhalb der Kupferauflösung als positiver Pol einer Säule functionirt, ein negatives Metall sey. Ich weiſs nun freilich nicht, in wiefern nach der Volta'schen Hypothese das positive Eisen ein negativer Körper gerade dadurch werden muſs, daſs es als positiver Pol dient. Man sollte meinen, dieser Umstand würde dazu beitragen die natürliche Positivität des Eisens, also auch seine Oxydirbarkeit eher zu vermehren als zu vermindern oder gar aufzuheben. Ich bin freilich auch auſser Stande zu sagen, auf welche Weise der elektrische Strom den chemischen Charakter des fraglichen Metalles verändert, und ich muſs mich bis jetzt noch darauf beschränken, die Thatsache zu statuiren. Allein dieſs nöthigt mich, bei meiner Ansicht über den Quell der Volta'schen Elektricität durchaus nicht eine Annahme zu machen, die zu den Grundsätzen der chemischen Theorie so übel paſst, als die vorhin besprochene zu den Principien der Voltaisten.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des in Rede stehenden Gegenstandes sey es mir erlaubt, hier eine Meinung über die Ursache der Passivität des Eisens auszusprechen, auf welche ich zwar keinen besonderen Werth lege, die aber, weil bis jetzt alle gemachten Erklärungsversuche gescheitert sind, doch einige Beachtung verdie-

nen dürfte. Die heutige Chemie erklärt die Verschiedenheit der Eigenschaften qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzter (isomerer) Körper aus einer verschiedenen Verbindungsweise der kleinsten Theilchen ihrer constituirenden Elemente. Sollte es nun nicht möglich seyn, dafs, unter gegebenen Umständen, auch gleichartige Atome sich verschiedenartig gruppiren, und somit verschiedenartige Körper bilden könnten? Der Schwefel, der Phosphor und das Selen beweisen in der That, dafs derselbe einfache Stoff im Stande ist, in verschiedenen Zuständen zu existiren. Diese Zustände beziehen sich allerdings zunächst nur auf physikalische Verhältnisse, z. B. auf die der Cohärenz und des Lichtes; es ist aber nicht unwahrscheinlich, dafs z. B. der zähe Schwefel und der bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Phosphor in einigen Beziehungen einen anderen chemischen Charakter haben, als der ist, den diese Substanzen in ihrem normalen Zustande besitzen. Auch dürfte sich der schwarze und rothe Phosphor unter gewissen Umständen chemisch anders als der gewöhnliche verhalten. Bis jetzt hat man freilich über diesen interessanten Gegenstand vom chemischen Standpunkte aus noch wenig oder keine Untersuchungen angestellt; allein es sind anderweitige Thatsachen genug, die zeigen, dafs eine Veränderung des Cohärenzzustandes eines Körpers oft auch dessen chemischen Charakter modificirt. Derartige Cohärenzveränderungen sind bis jetzt hauptsächlich durch Hülfe der Wärme, in einigen Fällen aber auch durch die des Lichtes erzielt worden; ich erinnere in letzterer Beziehung an die Färbung, welche der Phosphor im Lichte erleidet. Wenn nun die beiden genannten Imponderabilien einen solchen Einflufs auf gewisse Körper ausüben, warum sollte nicht auch ein so mächtiges Agens, wie die strömende Elektricität, welche die innigsten chemischen Verbindungen der Elemente aufzuheben im Stande ist; ich frage, warum sollte ein Strom nicht auch in ge-

wissen Fällen Veränderungen in der Molecularaggregation mancher Körper, z. B. also des Eisens, veranlassen können und damit auch deren chemische Eigenschaften modificiren? Wenn ich nun die Vermuthung ausspreche, dafs der Strom einer Säule, der durch das Eisen z. B. in eine Auflösung von Kupfervitriol tritt, den Aggregatzustand dieses Metalles so verändert, dafs dasselbe weder mit dem Sauerstoff des elektrolysirten Wassers, noch mit demjenigen des Kupferoxydes sich verbindet, so ist eine solche Conjectur allerdings neu, deswegen aber doch nicht mehr gewagt und mehr unwahrscheinlich als manche chemische Hypothesen, die heutigen Tages eines grofsen Ansehens geniefsen und für sehr plausibel gelten. Dafs das Eisen in seinem eigenthümlichen Zustande nicht dauernd verharrt, beweist nichts gegen die Richtigkeit meiner Ansicht; denn es läfst sich sagen, dafs die durch den Strom bewirkte Cohärenzmodification ein dem Eisen gleichsam aufgezwungener Zustand ist, ein Zustand der Spannung, der aufhören mufs, sobald die Ursache, die ihn hervorgebracht hat, aufhört zu wirken; mit andern Worten, dafs die Theilchen des Metalles wieder in ihre ihnen natürliche Lage zurückkehren, wie z. B. diejenigen einer gespannten Stahlfeder, sobald die Kraft, welche dieselben aus dieser Lage versetzte, nicht mehr thätig ist. Die Thatsache, dafs passives Eisen, ohne sich in irgend einer Volta'schen Combination zu befinden, Jahre lang unangegriffen in gewöhnlicher Salpetersäure liegen kann, scheint auf den ersten Anblick hin mit der vorhin geäufserten Vermuthung allerdings ganz unverträglich zu seyn; allein es lassen sich doch Gründe denken, durch deren Annahme die anomale Erscheinung auf die Regel zurückgeführt werden kann. Wie z. B. eine concentrirte Kaliauflösung geschmolzenen Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur (nach meinen Erfahrungen selbst noch nahe bei 0°) vor dem Erstarren schützt, so läfst sich auch den-

ken, dafs Salpetersäure von einem bestimmten Stärkegrade auf irgend eine Weise das in ihr befindliche passive Eisen verhindern könnte, in seinen normalen Aggregationszustand zurückzutreten. Wie meine Versuche gezeigt haben, kann sich dieses Metall in stark verdünnter Salpetersäure, gerade so wie in Kupfervitriollösung, nur unter Beihülfe eines Stromes passiv verhalten, und selbst in diesem Falle ist noch nöthig, dafs das Eisen, ehe es innerhalb dieser Flüssigkeiten die Rolle des positiven Poles spielt, nicht chemisch angegriffen worden sey. (Siehe Annalen, S. 494 und 495 in No. 7, 1836.) Letztere Bedingung für die Erregung des passiven Zustandes ist meiner Ansicht nach von ganz besonderer Wichtigkeit, und scheint mir auf eine ganz eigenthümliche Beschaffenheit der kleinsten Theilchen des Eisens hinsichtlich ihrer chemischen Beziehungen zum Sauerstoff hinzudeuten. Es wäre nämlich nicht unmöglich, dafs ein Eisentheilchen nicht nach allen Seiten hin ein in seiner Nähe befindliches Sauerstoffatom gleich stark anzöge; ja es liefse sich sogar als möglich denken, jedes Eisenmolecül habe zwei Hauptseiten, von der Art, dafs die eine Seite gegen den Sauerstoffatom anziehend, die andere abstofsend wirkte. Vielleicht hat auch der Sauerstoff in Beziehung auf das Eisen zwei chemische Pole. Geben wir nun jedem Eisentheilchen einen solchen polaren Gegensatz, so läfst sich denken, dafs ein Strom, der aus dem fraglichen Metall in eine der erwähnten Flüssigkeiten tritt, dessen Theilchen so richtet, dafs deren chemische Pole der gleichen Art, d. h. die den Sauerstoff anziehenden, nach innen oder nach der Axe des durch das Metall gehenden Stromes gerichtet würden, die Pole aber, die den Sauerstoff abstofsen, nach aufsen, d. h. nach der Flüssigkeit. Würde im Gegentheil der Strom aus der Flüssigkeit in das Metall treten, so müfste, dieser Hypothese zufolge, die den Sauerstoff anziehenden Pole der Eisentheilchen nach aufsen gewen-

det werden, und diese somit mit dem ihnen dargebotenen Sauerstoff chemisch sich verbinden. Hiemit stimmt nun die Erfahrung vollkommen überein, denn passives Eisen geräth z. B. in gewöhnlicher Salpetersäure in chemische Thätigkeit, sobald es negativer Pol einer etwas kräftigen Kette wird. Was nun das gewöhnliche Eisen betrifft, so wären in demselben, nach der erwähnten Ansicht, dessen kleinste Theilchen in Bezug auf die Lage ihrer chemischen Pole ungefähr so aggregirt, wie sich Ampère in dem gleichen Metalle, bevor es im gewöhnlichen Sinne des Wortes magnetisirt ist, die Molecularströme hinsichtlich ihrer respectiven Richtung zusammengestellt denkt. Bei einer solchen regellosen Anordnung der Theilchen müfsten nothwendig auf der Oberfläche des gewöhnlichen Eisens anziehende und abstofsende Pole sich befinden, und es müfste dieselbe (die Oberfläche) daher z. B. von Salpetersäure und Kupfervitriollösung angegriffen werden, im Fall das Metall nicht als die Anode eines Stromes diente. Man könnte vielleicht einwenden wollen und sagen, dafs der starre Zustand des Eisens der erwähnten Richtung seiner Theilchen oder überhaupt der Veränderung seiner natürlichen Cohärenzverhältnisse ein unüberwindliches Hindernifs entgegensetzen müfste. Dafs die Theilchen fester Körper ihre gegenseitige Lage verändern können, ohne deshalb erst vorher in den flüchtigen Zustand versetzt werden zu müssen, lehren viele Beispiele, und es hat in der allerneusten Zeit namentlich Gustav Rose in seiner so interessanten Arbeit über die Bildung des Kalkspaths und des Aragonits dargethan, dafs dieser in jenen durch schwache Glühhitze umgewandelt werden kann. Was nun die Wärme in dem einen Falle zu thun im Stande ist, das sollte wohl auch ein Strom in dem andern vermögen.

Zum Schlusse dieser Abhandlung sey es mir erlaubt noch folgende Bemerkungen zu machen. Es könnte wohl seyn, dafs die oben supponirte chemische Polarität der

kleinsten Theilchen des Eisens auch im Zusammenhange stände mit den so ausgezeichneten magnetischen Eigenschaften dieses Metalles. Wenn nämlich nach der Ampèr'schen Theorie angenommen werden mufs, dafs um jedes Molecül des gewöhnlichen Eisens selbst fortdauernd ein Strom kreist, so läfst sich denken, die Ursache dieser Strömung liege eben in dem in Rede stehenden chemisch polaren Zustande der Eisenatome. So viel mir bekannt ist, hat Ampère seine Ströme im Eisen nur postulirt, oder vielmehr dieselben aus den magnetischen Wirkungen des Metalles erschlossen, ohne aber über deren Ursache irgend eine Meinung aufzustellen.

Eben so dürfte vielleicht die Annahme, dafs nicht nur die kleinsten Theilchen des Eisens, sondern auch diejenigen anderer Stoffe chemisch polar seyen, den Isomerismus, wie auch die damit mehr oder weniger zusammenhängende Dimorphie, die man bis jetzt mehr nur constatirt, als eigentlich erklärt hat, etwas begreiflicher machen. Je nach der gegenseitigen Lage der Pole der kleinsten Theilchen eines zusammengesetzten Körpers würden sich letztere mehr oder weniger anziehen, in einem mehr oder weniger stabilen chemischen Gleichgewicht sich befinden; würde die zusammengesetzte Substanz diese oder jene Form etc. haben. Wie gewagt der ausgesprochene Gedanke auch erscheinen mag, so glaube ich doch, dafs er die Beachtung der theoretischen Chemiker verdient.

Basel, den 12. April 1838.

V. *Nachtrag zu den galvanischen Combinationen; von Wilhelm Delffs.*

Im achten Bande der zweiten Reihe dieser Annalen, S. 464, habe ich an mehreren Combinationen den Satz nachgewiesen, dafs der *Spannungsunterschied*, nicht aber

die *Spannungen*, der Endglieder einer Reihe willkührlich gewählter Metalle in allen Fällen derselbe ist, welchen die Endglieder bei unmittelbarer Berührung erlangen würden. Gilt dieser Satz für *drei* Metalle, so ist er damit offenbar allgemein gültig, da sich alsdann bei Anwendung mehrerer Metalle immer je drei derselben auf zwei werden zurückführen lassen. Es ist leicht, an die Stelle der *bestimmten* Zahlen, durch welche bei den a. a. O. entwickelten Combinationen die Ableitungsgröfsen und Spannungsunterschiede der Metalle bezeichnet wurden, *allgemeine* Gröfsen zu setzen, und dadurch der Bemerkung von Pfaff [1]), dafs keine allgemeine Formel aufgestellt sey, welche das in Rede stehende Gesetz als ein allgemeingültiges bestätige, zu begegnen.

Bezeichnen wir mit den Buchstaben A, B und C drei verschiedene Metalle, ohne dadurch, wie früher geschehen ist, die relative Stellung derselben in der Spannungsreihe anzudeuten, ferner die Ableitungsgröfse von A mit a, die von B mit b, und die von C mit c, so wie endlich den Spannungsunterschied zwischen A und B mit d, und den zwischen B und C mit δ, so erhalten wir im Sinne der früheren Combinationen das Schema:

$$\begin{aligned} A &= \overbrace{\pm\frac{b+c}{a+b+c}d}^{1.} \quad \overbrace{\pm\frac{c}{a+b+c}\delta}^{2.} \\ B &= \mp\frac{a}{a+b+c}d \quad \pm\frac{c}{a+b+c}\delta \\ C &= \mp\frac{a}{a+b+c}d \quad \mp\frac{a+b}{a+b+c}\delta. \end{aligned}$$

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dafs die Zeichen $\pm$ und $\mp$ ihren abwechselnden Werth nur innerhalb einer jeden Spalte (1 und 2) geltend machen, indem die Gröfsen der zweiten Spalte, bezogen auf die der ersten, ebenfalls durch die Formeln:

$$\pm\frac{c}{a+b+c}\delta, \mp\frac{c}{a+b+c}\delta, \text{ und } \pm\frac{a+b}{a+b+c}\delta$$

1) Revision der Lehre vom Galvano-Voltaismus, S. 70.

ausgedrückt werden können, da über die Stellung der Metalle *A*, *B* und *C* in der Spannungsreihe Nichts vorausgesetzt ist. Für die Folgerungen, die aus dem obigen Schema gezogen werden sollen, ist diefs gleichgültig.

Diese Folgerungen sind aber:

1) Die Quantitäten der, in jeder Spalte enthaltenen, entgegengesetzten Elektricitäten sind einander gleich; denn wenn man die entgegengesetzten Spannungen mit den zugehörigen Ableitungsgröfsen multiplicirt, so erhält man für die erste Spalte $\frac{b+c}{a+b+c}da=\frac{a}{a+b+c}d(b+c)$; und für die zweite $\frac{a+b}{a+b+c}\delta c=\frac{c}{a+b+c}\delta(a+b)$.

2) Die Unterschiede der Spannungen von *A* und *B*, so wie von *B* und *C* entsprechen den vorausgesetzten Spannungsunterschieden; denn, da die in der zweiten Spalte enthaltenen Spannungen von *A* und *B*, sowohl dem Zeichen, als auch der Gröfse nach, einander gleich sind, also ihre Differenz $=0$ ist, so kommt nur die Differenz der in der ersten Spalte enthaltenen Spannungen von *A* und *B* in Betracht, welche

$$=\pm\frac{a+b+c}{a+b+c}d=\pm d$$

ist. Auf gleiche Weise ergiebt sich aus den Spannungen von *B* und *C* der Spannungsunterschied $\pm\delta$.

3) Der Spannungsunterschied zwischen *A* und *C* ist gleich der Summe oder Differenz der Spannungsunterschiede zwischen *A* und *B*, und zwischen *B* und *C*; denn die Differenz zwischen *A* und *C* ist in der ersten Spalte dieselbe, wie zwischen *A* und *B*, also $=d$, in der zweiten dieselbe, wie zwischen *B* und *C*, also $=\delta$; mithin der gesammte Spannungsunterschied $=d\pm\delta$, in welcher Formel das Zeichen von δ positiv wird, wenn die elektrische Differenz zwischen *A* und *C* gröfser, negativ hingegen, wenn selbige kleiner ist, als die elektrische Dif-

fe-

ferenz zwischen A und B, in Uebereinstimmung mit dem Gesetz der galvanischen Spannungsreihe.

VI. *Chemische Untersuchung der bei der Behandlung des Harzes für Gasbeleuchtung sich bildenden Producte; von J. Pelletier und Philipp Walter.*

(Gelesen in der Pariser Academie den 12. Juni 1837)[1].

Erste Abhandlung.

§. 1.

Die chemischen Operationen, die nach einem grofsen Maafsstab betrieben werden und eine ausgedehnte Anwendung besitzen, haben den Vortheil, dafs sie gewisse Phänomene zu beobachten, gewisse Gesetze zu ermitteln, Producte zu erhalten gestatten, die sonst den Untersuchungen im Laboratorium entgangen wären. Auf diese Weise zahlt oft die industrielle Chemie, nachdem sie in ihrem Gange durch die philosophische Chemie erklärt worden ist, ihre Schuld den Chemikern, die ihr zu Hülfe kamen, indem sie ihren Untersuchungen neue Körper darbietet, deren Kenntnifs immer zum Vortheil der Wissenschaft ausfällt und deren Sphäre ausdehnt.

Schon die Gasbeleuchtung vermittelst des Kohlenwasserstoffgases, das bei der Destillation der Steinkohle sich bildet, hat die organische Chemie mit mehreren neuen Substanzen, deren Kenntnifs ein grofses Interesse darbot, bereichert. Ohne diese Gasbeleuchtung wären vielleicht bis heute noch die flüchtigen Kohlenwasserstoffe von Faraday, das Naphtalin von Kidd, das Paranaphtalin von Dumas und Laurent zu entdecken.

1) Eingesandt von den Verfassern für Poggendorff's Annalen.

Diese Beispiele führen uns natürlicherweise zur Beschreibung der Untersuchungen die in dieser Abhandlung enthalten sind.

Ohne die Benutzung der Steinkohle zur Gasbeleuchtung zu verwerfen, suchte man, ob die Destillation einiger anderer Körper organischen Ursprungs und reich an Wasserstoff Gase liefert, welche mit Vortheil statt des Gases der Steinkohle angewendet werden könnten, und diese Versuche wurden mit einem glücklichen Erfolg gekrönt. — Die feuerbeständigen Oele, die schon in ihrem natürlichen Zustande in den verschiedenen Systemen der Lampen angewandt wurden, gaben ein Kohlenwasserstoff mit einem glänzenden Licht; jedoch nach einiger Zeit war man gezwungen diese Quelle des Gaslichtes aufzugeben, weil der hohe Preis der Oele denjenigen, die es zur Gasbeleuchtung anwandten, nicht erlaubte mit denen, die Steinkohle gebrauchten und die Coaks verkauften, zu concurriren. Ein anderes war es, als man versuchte sich des gemeinen Harzes zur Bereitung des Kohlenwasserstoffgases zu bedienen, des Harzes, das unsere Fichten- und Tannenwälder in Ueberfluſs liefern, und das der Seehandel aus dem nördlichen Europa und Amerika zu niederem Preis zuführt, — darum schon war, wenn auch nicht im Innern von Paris (da anderen Gesellschaften früher ertheilte Bewilligungen sich diesem widersetzen), wenigstens in mehreren andern Städten Frankreichs diese Gasbeleuchtung mit groſsem Vortheil angewandt. An den Thoren der Hauptstadt selbst besitzen wir zwei Harz-Gasbeleuchtungsanstalten, eine in Belleville, an deren Spitze Herr Danré, die andere Chaussée du Maine, deren Direction Herrn Philipp Mathieu anvertraut ist. Wir bemerken zugleich, mehr in wissenschaftlicher als historischer Hinsicht, daſs die Methoden, welche in diesen beiden Anstalten angewandt werden, ganz von einander verschieden sind. Der Hauptpunkt zur Erhaltung des Gaslichtes ist der nämliche, aber

die angewandten Mittel zu dessen Producirung sind verschieden; daraus folgt, dafs die Substanzen, welche sich im Laufe der Operation erzeugen, und welche die Bildung des Kohlenwasserstoffs begleiten, nicht die nämlichen sind.

Ehe wir zur Untersuchung dieser Producte schreiten, scheint es uns nöthig mit wenigen Worten den Unterschied dieser beiden Methoden anzugeben. Hr. Danré destillirt in seiner Anstalt zu Belleville das Harz zuerst in einer grofsen Destillirblase, und verwandelt es vermittelst dieser ersten Operation in brenzliche, fast ganz ölartige Producte. Diese Oele werden zum zweiten Mal der Wirkung der Hitze ausgesetzt, aber einer weit heftigeren als die erstere war, indem man sie in gufseiserne Cylinder, welche mit Coaks angefüllt und bis zur Rothglühhitze erhitzt sind, fliefsen läfst; sie verändern sich dadurch in Kohlenwasserstoffgas und einige andere Producte, mit deren Beschreibung wir uns später beschäftigen werden. Hr. Mathieu verfährt in seiner Anstalt de la barrière du Maine auf eine andere Weise. Das durch Schmelzung flüssig erhaltene Harz fällt geradezu in einen gufseisernen Cylinder, welcher mit Coaks angefüllt und bis zur Kirschrothhitze erwärmt ist, erleidet da eine vollkommene Zersetzung, verwandelt sich in Kohlenwasserstoffgas, in ölartige Dämpfe und in Kohle, welche im Cylinder zurückbleibt. Das Gas geht in's Gasometer, indem es zuvörderst in einem Behälter gewaschen, in welchem es eine ölartige Materie, welche eine sehr verwickelte Zusammensetzung besitzt, zurückläfst. Diese Materie ist für den Fabrikanten von grofser Wichtigkeit; er unterwirft sie der Destillation, und erhält verschiedene Producte; die, obschon sie in der Industrie eine Anwendung gefunden, in ihrer Natur und Zusammensetzung doch noch ganz unbekannt sind.

Diese erste Abhandlung hat vorzüglich die chemische Untersuchung und Analyse dieser Producte zum Zweck,

in einer zweiten Abhandlung werden wir die Producte, welche sich bei der Verfahrungsart des Hrn. Danré bilden, beschreiben.

Das rohe Oel, welches, nach dem Verfahren des Hrn. Mathieu den Kohlenwasserstoff begleitet, beträgt ungefähr 30 Th. für 100 Th. angewandten Harzes. Das Harz, welches vorzugsweise von ihm angewandt wird, ist unter dem Namen trockner Schifftheer (*brai sec*) bekannt, und ist der, den die Seefichte (*Pinus maritima*) liefert [1]). Dieses Oel besitzt eine dunkelbraune Farbe mit einem bläulichen Wiederschein. Hr. Mathieu unterwirft es der Destillation in einer grofsen Destillirblase, und fängt die Producte theilweise auf. — Der Gang der Operation und die theilweise Erhaltung der Producte richten sich nach der Temperatur, welche im Innern der Destillirblase beobachtet wird. Das erste Product, von dem Fabrikanten flüchtige Essenz (*vive essence*) genannt, fängt ungefähr bei 130° an überzugehen, und destillirt ununterbrochen, bis die im Apparate enthaltene Flüssigkeit 160° erreicht hat; — in diesem Augenblicke tritt ein Stillstand in der Destillation ein, die Temperatur der in der Blase enthaltenen Flüssigkeit steigt schnell, und wenn sie 280° erreicht hat, so destillirt sie wieder rasch fort. Das Product, das man nun erhält, ist wieder ein Oel, welches der Fabrikant, wegen seiner, in Vergleich mit der flüchtigen Essenz, geringeren Flüchtigkeit, fixes Oel (*huile fixe*) nennt. In der Zwischenzeit der Erzeugung der beiden Oele sublimirt eine gewisse Menge Naphtalin's; die letzten Theile der flüchtigen Essenz und die ersten des fixen Oels setzen, wenn sie einer niederen Temperatur ausgesetzt werden, eine gewisse Menge dieser Substanz ab. Während der Destillation des fixen

1) Hr. Mathieu versicherte uns, dafs er keinen Unterschied im Gange der Operation in den erhaltenen Producten bemerkt, wenn er sich des Harzes, das uns vom nördlichen Amerika zugeführt wird, bedient.

Oels fährt die Temperatur fort bis 350° C. zu steigen. Ist dieser Punkt einmal erreicht, so fängt ein neuer, mit einer bräunlichschwarzen oder blauen Farbe versehener, vom Fabrikanten fette Substanz (*matiere grasse*) benannter Körper an überzugehen. Nachdem dieser übergegangen, bleibt nur noch eine glänzende Kohle in der Retorte zurück.

Nur eins dieser Producte, das Naphtalin, ist vollständig beschrieben und bekannt, und wir haben wenig Neues darüber zu berichten. Anders verhält es sich hinsichtlich der drei übrigen Producte, der flüchtigen Essenz, des fixen Oels und der fetten Substanz. Die Untersuchung dieser Substanzen, die uns nicht ohne Interesse zu seyn schien, und mit der wir uns fast ein Jahr beschäftigt haben, war für uns der Gegenstand einer langen und oft sehr mühseligen Arbeit, so dafs man uns wenigstens das Verdienst der Beharrlichkeit nicht wird absprechen können.

§. 2.

Die flüchtige Essenz.

Das rohe Product, so wie es uns von der Fabrik geliefert wurde, besafs eine rothe, bernsteinähnliche Farbe, einen starken Geruch und röthete Lackmuspapier. — Ueber freiem Feuer, aber mit einiger Vorsicht, destillirt, gab es ein flüchtiges, bernsteinähnlich gefärbtes Oel, und hinterliefs als Rückstand in der Retorte eine Art kohligen Theers. — Das flüchtige Oel wurde mit einer ziemlich concentrirten Auflösung kaustischen Kalis geschüttelt. Diese Behandlung hatte zum Zweck, nicht nur das flüchtige Oel von der sie begleitenden brenzlichen Säure zu befreien, sondern auch sich zu versichern, ob es ein zur Verseifung taugliches Oel enthält. Die alkalische Flüssigkeit wurde daher, nachdem sie lange mit der flüchtigen Essenz in Berührung gewesen, untersucht. Mit einer Säure gesättigt, liefs sie einige weifse Flok-

ken zu Boden fallen. Die flüchtige Essenz enthält daher nicht merkliche Mengen eines zu verseifenden Oels. — Dann schritten wir zu einer neuen Destillation der flüchtigen Essenz; da uns aber vorläufige Versuche gezeigt, dafs sie ganz flüchtige, von einander durch einen verschiedenen Flüchtigkeitspunkt sich unterscheidende, Oele enthält, so führten wir diese Operation in einem Oelbade aus, was uns gestattete die Temperatur zu steigern und zu mäfsigen. Bei 130° C. fing die flüchtige Essenz an zu kochen, man unterhielt einige Zeit diese Temperatur, dann steigerte man sie bis 160° C., ohne diesen Punkt zu überschreiten (vorläufige Versuche lehrten uns diesen Weg einzuschlagen); nach einiger Zeit ging die Destillation schwach und das Kochen hörte auf. Nachdem wir das erhaltene Destillat bei Seite gethan, steigerten wir die Temperatur des Oelbades bis zu 175°. Die Destillation fing wieder bei diesem Punkt an, und wir setzten sie, indem wir langsam die Temperatur des Oelbades bis zu 220° C. brachten, fort. Nun fing das Naphtalin an überzugehen, und sublimirte sich in dem Halse der Retorte und der Oeffnung des Recipienten. Nach Beendigung der Operation blieb in der Retorte ein wenig kohliger Theer.

Die Menge des bei dieser Operation erhaltenen Naphtalins ist ziemlich grofs. Es ist vorzüglich leicht zu reinigen; es genügt dasselbe ein oder zwei Mal zu sublimiren oder in Alkohol aufzulösen, die Auflösung über animalischer Kohle zu filtriren und sie zum Krystallisiren hinzustellen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs man, um diese Substanz zu erhalten, dieses Verfahren ferner einschlagen; und man nicht mehr seine Zuflucht zum Steinkohlentheer nehmen wird, welcher ein sehr schwer zu reinigendes Naphtalin giebt. — Was die flüchtige Essenz betrifft, so sieht man aus dem Vorhergehenden, dafs sie aus wenigstens vier Substanzen besteht, zwei flüchtigen Oelen, dem Napthalin und einer kleinen Menge einer

färbenden Substanz, welche verändert am Boden der Retorte als theerartige Materie zurückbleibt. Was die zwei erwähnten Oele betrifft, so ist das eine flüchtiger und destillirt fast gänzlich zwischen 130° bis 160° C. des Oelbades, das andere erfordert eine zum Kochen höhere Temperatur. Wir bezeichnen einstweilen das erste Oel mit *A*, das zweite mit *B*.

Wir wollen uns nun gleich mit dem Oel *A* beschäftigen, welches noch lange nicht als rein betrachtet werden kann, weil es eine gewisse Menge des Oels *B*, des Naphtalins und einer sehr zersetzbaren Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, sich mit der Zeit zu färben, enthält.

Wir werden hier nicht alle Versuche anführen, die wir anstellten, um sie vollkommen rein zu erhalten, und wir gehen geradezu zur Beschreibung des sehr langen Verfahrens über, welches jedoch nur allein uns glückte.

Wir haben das Oel *A* mit dem vierten Theil seines Volums von Schwefelsäure gemischt. Die Mischung durch starke Schüttelung bewirkt, fand ohne eine sehr fühlbare Erhöhung der Temperatur statt, und die flüssige Masse färbte sich dunkelroth. Nach einiger Zeit Ruhe theilte sie sich in zwei Schichten; die untere, durch verdickte Schwefelsäure mit einer sehr tiefbraunen Substanz verbunden, die stark nach schweflichter Säure roch; die obere aus einem flüchtigen Oele, welches auch roth gefärbt und einen ziemlich angenehmen Geruch besitzt, bestehend. — Dieses Oel mit Vorsicht abgegossen und destillirt, verlor durch die Einwirkung der Hitze seine rothe Farbe und färbte sich blau, es entwickelte sich dabei etwas schweflichte Säure und das Oel destillirte vollkommen, indem es nur eine kleine Menge einer bituminösen Materie als Rückstand zurückliefs. Das destillirte Oel war klar und fast farblos, aber von Neuem mit Schwefelsäure behandelt, färbte es sich stark; nach einer dritten Behandlung färbte es sich pomeranzengelb.

Die Behandlungen mit Schwefelsäure wurden, indem man nach jeder derselben das überschwimmende Oel destillirte, 15 bis 20 Mal fortgesetzt, darauf wusch man von Zeit zu Zeit das destillirte Oel, ehe man es einer neuen Wirkung der Schwefelsäure aussetzte, mit einer concentrirten Auflösung kaustischen Kalis aus, um es von der ihm anhängenden kleinen Menge schweflichten Säure zu befreien. Durch diese Reihe von Behandlungen gelang es uns eine sehr leichte Flüssigkeit zu erhalten, die, mit Schwefelsäure geschüttelt, nicht nur nicht mehr sich färbte, sondern auch der Schwefelsäure keine Färbung mehr mittheilte. Diese Flüssigkeit wurde noch drei Mal über Kalium destillirt; dieses sonderte zuerst einige Flocken einer weifsen Substanz ab, aber nach der dritten Destillation blieb es unangegriffen und behielt in der Flüssigkeit seinen metallischen Glanz. Da das Oel *A* durch diese Reihe von Operationen, nach dem beständigen specifischen Gewicht und einem unveränderten Kochpunkt zu urtheilen, zu einem vollkommenen Grad von Reinheit gelangt, so gingen wir zum Studium seiner Eigenschaften und Bestimmung seiner Zusammensetzung über. Der Ausdruck Oel, auch selbst von einem Beinamen begleitet, um die Substanz, welche wir jetzt, und selbst die zwei anderen, welche wir weiter unten beschreiben werden, zu benennen, kann nicht beibehalten werden, weil er zu unbestimmt ist und eine falsche Idee giebt. Wir haben uns entschlossen neue Namen anzunehmen; die Mannigfaltigkeit der Namen ist eine Nothwendigkeit wegen der Mannigfaltigkeit der Körper. Wir werden die Substanz, mit der wir uns jetzt beschäftigen, mit dem Namen *Retinaphta* bezeichnen, ein Name, welcher zugleich an die Herkunft und die physikalischen Eigenschaften erinnert.

Die Retinaphta, nach der oben erwähnten Weise erhalten, ist eine Flüssigkeit von einer vollkommenen Klarheit, ihr Geruch ist angenehm, wenig bestimmt, erinnert aber an den Geruch einiger Labiaten, ihr Geschmack ist leicht stechend, sie bricht stark das Licht, ohne jedoch eine Veränderung davon zu erleiden, der Luft ausgesetzt, verflüchtigt sie sich gänzlich, ihr spec. Gewicht ist 0,86, sie kocht und bleibt im Kochen bei 108° C. und einem atmosphärischen Druck von 0,76 Meter. Bei —20° C. bleibt sie noch flüssig und gefriert nicht. — Kalium übt weder in der Wärme noch in der Kälte eine Wirkung auf die Retinaphta aus, so auch kaustisches Kali. Schwefelsäure kalt ist ohne Wirkung; kochend und concentrirt greift sie es kaum an. — Wir unterbrechen für den Augenblick die Beschreibung ihrer anderen Eigenschaften und gehen gleich zur Angabe ihrer Zusammensetzung über.

Nachdem wir uns überzeugt, daſs unsere Substanz keinen Stickstoff enthalte, so unterwarfen wir sie der Analyse, die wir mehrere Male wiederholten; wir haben uns vorzüglich bemüht, allen Irthum in der Bestimmung der durch die Verbrennung erhaltenen Kohlensäure zu vermeiden.

Wir geben hier die Resultate einiger Analysen:

I.	0,338 angewandte Materie	1,12 Kohlens.	0,276 Wass.
II.	0,37 - -	1,227 -	0,286 -
III.	0,457 - -	1,518 -	0,372 -

oder in hundert Theilen:

	I.		II.		III.
C	91,62	C	91,69	C	91,86
H	9,05	H	8,57	H	9,02
	100,67		100,26		100,88.

Die einfachste atomistische Formel unter allen denen, die man aus diesen Resultaten folgern könnte, ist:

7 Atome	Kohlenstoff	=91,46
8 -	Wasserstoff	= 8,53
		99,99.

Man könnte gleichfalls folgende Formel annehmen:

$$14C + 16H.$$

Wir haben bis jetzt keinen Grund zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wir können uns jedoch nicht enthalten zu bemerken, dafs die letzte die eines Kohlenwasserstoffs ist, welches das Radical der Benzoëverbindungen vorstellt. — Denn wenn man $C^{14}H^{16}$ vermittelst eines den Sauerstoff leicht abgebenden Körpers 4 Atome Wasserstoff entzieht, so werden sich nach der Theorie der Substitutionen von Dumas 2 Atome Sauerstoff damit verbinden, und man wird $C^{14}H^{12}O^{2}$ erhalten, was die Formel des Bittermandelöls ist. Wenn man ihm 6 Atome Wasserstoff entzieht, die von 3 Atomen Sauerstoff ersetzt werden, so wird $C^{14}H^{10}O^{3}$ erhalten, was die Formel der Benzoësäure ist.

Dem sey wie ihm wolle, nachdem wir die Zusammensetzung der Retinaphta bestimmt, so suchten wir das specifische Gewicht seines Dampfes zu nehmen. Wir führen die Angaben des Versuches an:

Atmosphärischer Druck 0,755
Temperatur der Luft 5°,5 C.
Temperatur des Oelbades 180° C.
Gewicht des Dampfes 0,328 Grm.
Volum des Kolbens 310 C.C.
Volum der übriggebliebenen Luft 20 CC. bei 4° C.

Nach diesen Angaben die Dichtigkeit des Dampfes berechnend, so findet man sie =3,23. Dieses specifische Gewicht des Dampfes entspricht dem spec. Gewicht des Dampfes, berechnet nach der Formel $C^{7}H^{8}$=3,226.

Von den einfachen Körpern wird der Schwefel, von der Wärme unterstützt, leicht in der Retinaphta aufgelöst; die Auflösung, wenn auch sehr gesättigt, ist wenig

gefärbt, beim Erkalten krystallisirt der Schwefel in Gestalt von Farrenkrautblättern. Die Krystalle sind von einer bleichgelben Farbe. Jod löst sich selbst in der Kälte in Retinaphta auf, indem es dasselbe schön karmoisinroth färbt. Chlor löst sich darin in der Kälte auf und färbt es gelb, wenn man es jedoch erhitzt, so entwikkelt sich Chlor und die Retinaphta bleibt unverändert. Aber ein anderes ist, wenn man einen Strom von trocknem oder feuchtem Chlor in die Retinaphta leitet, die man zugleich bis zum Kochpunkt erhitzt, und die daher in einer vollkommenen Destillation begriffen ist; die Retinaphta ändert sich dadurch in eine ölige, sehr schwere, dichte Flüssigkeit um, welche in Wasser untersinkt. Da jedoch ein Theil der Retinaphta der Wirkung des Chlors entgeht, so mufs man den destillirten und unveränderten Theil mehre Male in die Retorte zurückgiefsen und ihn der Wirkung des Chlors von Neuem aussetzen. Das erhaltene Product wird mit destillirtem kalten Wasser ausgewaschen, um es wenigstens zum gröfsten Theil von Chlorwasserstoffsäure und Chlor, die ihm anhängen, zu befreien; man kann hierauf das erhaltene Product im luftfreien Raum trocknen. So dargestellt, ist es von gelbbrauner Farbe, der Geschmack ist sehr stechend, der Geruch ist aufserordentlich stark, vorzüglich wenn er vermittelst der Wärme entwickelt wird, er erinnert sehr an den Geruch des Meerrettigs; der Dampf reizt stark die Augen zum Thränen. Dieser Körper entzündet sich sehr schwer, indessen wenn er erhitzt wird oder wenn man einen Docht damit tränkt und ihn einer angezündeten Kerze nähert, so brennt er mit einer rothen, an den Rändern grünlich gefärbten Flamme, indem er viel Rauch verbreitet. Dieser Rauch ist mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, da aber ein Theil des Körpers der Verbrennung entgeht und sich in Dampf verwandelt, so reizt auch dieser Rauch stark die Augen. Ehe wir weiter fortfahren, so möge es uns erlaubt seyn zu be-

merken, dafs eine grofse Aehnlichkeit zwischen diesem Körper und dem Chlor-Benzoyl besteht. So haben diese beiden Verbindungen das nämliche Ansehen, das nämliche spec. Gewicht (annäherungsweise genommen), den nämlichen Geruch nach Meerrettig. Aber das Chlor-Benzoyl mit kochendem Wasser behandelt, zersetzt sich in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure, da hingegen unsere Chlorverbindung keine Veränderung davon erleidet, — ferner mit kaustischem Kali behandelt, ändert sie sich in Chlorkalium und ein braunes Oel um, welches einen von der Retinaphta verschiedenen und ganz eigenthümlichen Geruch besitzt. Das Chlor-Benzoyl damit behandelt, zerfällt in benzoësaures Kali. Uebrigens konnte man diese Verschiedenheit vorhersehen. Die Retinaphta enthält keinen Sauerstoff, mit trocknem Chlor daher behandelt, konnte sich auf keine Weise Benzoësäure bilden, was uns auch die Formel genugsam zeigt. Wir haben versucht diese Chlorverbindung zu analysiren, wir sind aber auf Schwierigkeiten gestofsen; denn selbst ein lange fortgesetztes Auswaschen ist nicht hinreichend, um das anhängende freie Chlor und selbst die Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Versucht man hingegen diesen Körper über kaustischem Kalk oder Magnesia zu destilliren, so erleidet er eine gänzliche Zersetzung. — Es scheint uns jedoch wahrscheinlich, dafs die Retinaphta durch die Wirkung des Chlors 4 Atome Wasserstoff verliert und 4 Atome Chlor gewinnt, wir glauben daher die Zusammensetzung dieser Verbindung durch folgende Formel ausdrücken zu können: $C^{14}H^{12}Cl^{4}$.

Wenn man die Retinaphta mit Brom zusammen destillirt, so erhält man ein Product, welches die gröfste Aehnlichkeit mit dem vorhergehenden zeigt, man kann es nur durch die Analyse oder die Reactionen, mit welchen das Brom sich zu erkennen giebt, davon unterscheiden. — Die Salpetersäure wirkt in der Hitze auf die Retinaphta auf eine ganz besondere und charakteri-

stische Weise, kalt ist sie fast ohne Wirkung. Destillirt man die Retinaphta mit Salpetersäure, so geht die Wirkung sehr langsam von statten, man ist selbst gezwungen von Zeit zu Zeit die Retinaphta von der Vorlage in die Retorte zurückzugiefsen und mit einer neuen Menge Salpetersäure zu behandeln. Bei dieser Einwirkung findet eine Entwicklung von salpetrichter Säure, die von der Zersetzung der Salpetersäure herkommt, und Bildung von viel Cyanwasserstoffsäure statt; am Boden der Retorte sammelt sich eine weifse Substanz, die in einem Ueberschufs von Salpetersäure in Gestalt von körnigen Wärzchen krystallisirt. Wir leiteten, um die Bildung der Cyanwasserstoffsäure zu beweisen, die Dämpfe, die sich bei dieser Reaction erzeugten, in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Wir erhielten einen weifsen Niederschlag, welchen wir ferner vermittelst eines Eisensalzes in Berlinerblau umänderten. Diese Thatsache schien uns von Interesse; denn sie liefert ein neues Beispiel einer Substitution des Stickstoffs an die Stelle des Wasserstoffs in einem Kohlenwasserstoff [1]). Was die weifse, in Wärzchen krystallisirte und durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Retinaphta erhaltene Materie betrifft, so hat sie einige Aehnlichkeit im Geruch mit dem der Tonkabohnen, welches ein vermischter Geruch von Cyanwasserstoffsäure und von Benzoëblumen ist. Indem wir voraussetzten, dafs dieses Product zusammengesetzt sey, so behandelten wir es mehre Male mit starkem Alkohol, verdampften alsdann die Auflösung, um dadurch die Salpetersäure zu zerstören und die Cyanwasserstoffsäure zu verflüchtigen, es blieb endlich ein weifses körniges Pulver zurück, welches keinen

1) Einer von uns, indem er vor einigen Jahren die Zusammensetzung der Cholesterinsäure und Ambraïnsäure bekannt machte, war der erste, welcher auf diesen Uebergang des Stickstoffs in eine stickstofffreie Materie, um eine Säure zu bilden, die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt hat.

merklichen säuerlichen Geschmack mehr besafs, welches aber noch Lackmuspapier röthete, sich in den Alkalien auflöste, und aus dieser Auflösung als weifse Masse vermittelst Mineralsäuren präcipitirt wurde. Mit Kalkwasser behandelt, löste es sich zum gröfsten Theil darin auf, die hellgelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich zum Theil vermittelst animalischer Kohle, concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, brachte sie die weifse Substanz wieder hervor, die getrocknet in ein Glasrohr gebracht, vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt, zum Theil am oberen Ende des Rohrs sich in Krystallen sublimirt. Am Boden des Rohrs bleibt jedoch eine kohlige Masse zurück. — Diese Eigenschaften bieten einige Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure dar, jedoch hatten wir eine zu kleine Menge Krystalle erhalten, um sie zu analysiren oder um eine Reihe Verbindungen daraus darstellen zu können [1]).

Nach der Beschreibung der Retinaphta kehren wir zu der flüchtigen Essenz des Hrn. Mathieu zurück, und erinnern, dafs sie eine zweite ölartige Substanz enthält, deren Flüchtigkeitsgrad viel niedriger ist als der der Retinaphta, und die wir mit *B* bezeichnet haben. Nach dem Verfahren, welches wir gleich angeben werden, gereinigt, bildet sie einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, den wir mit dem Namen *Retinyl* bezeichnen.

Das Retinyl.

Um das Retinyl rein darzustellen, mufs man es mehre Male der Destillation unterwerfen, indem man jedesmal die ersten und flüchtigsten Theile, welche Retinaphta enthalten können und welche zuerst übergehen, entfernt. Das so erhaltene Product wird öfters und hinter einander mit concentrirter Schwefelsäure und einer concen-

1) Wir haben von Neuem das Studium dieses Körpers vorgenommen, und sind Willens es fortzusetzen.

trirten Auflösung von kaustischem Kali behandelt, und nach jeder Behandlung mit Schwefelsäure destillirt. Zu bemerken ist jedoch, dafs die Behandlungen mit Schwefelsäure, welche zum Zweck haben das Naphtalin zu entfernen, nicht zu weit getrieben werden müssen; denn das Retinyl selbst wird von der Schwefelsäure angegriffen und man würde am Ende es gänzlich zerstören. Im Augenblick der Mischung färbt sich die Schwefelsäure prachtvoll roth, aber bald wird die Farbe braun, später schwarz, und es entwickelt sich ein Geruch nach schweflichter Säure. Das Retinyl, welches oben auf der Schwefelsäure schwimmt, färbt sich auch, vorzüglich bei den ersten Behandlungen, und selbst wenn es sich nicht mehr färbt und die Schwefelsäure noch sehr gefärbt wird, mufs man mit der Behandlung mit Schwefelsäure aufhören. Auch hier wendeten wir das Kalium als letztes Reinigungsmittel an, aber wir haben die Behandlungen damit auf zwei oder drei beschränkt; denn das Retinyl wird vom Kalium angegriffen, in Folge einer langsamen Wirkung, die aber von derjenigen, welche oxydirte Körper, oder derjenigen, welche Wasser enthalten, auf das Kalium ausüben, verschieden ist. Das Kalium überzieht sich nicht mit einer weifsen Haut, und entwickelt keine Gasblasen, sondern es brennt und schwärzt sich auf der Oberfläche, und nach einiger Zeit macht sich eine schwarze Haut los, welche uns eine Verbindung von Kohlenstoff und Kalium zu seyn schien; wir hatten aber eine zu kleine Menge, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können. Die grofse Menge von Retinyl, die man gezwungen ist aufzuopfern, um es rein darzustellen, ist Ursache, dafs wir nur wenig von dieser Substanz zu unserer Verfügung hatten. Wir konnten dessen Eigenschaften, Zusammensetzung, specifisches Gewicht des Dampfes bestimmen, so wie dessen Auflösungskraft gegen einige Körper, und die Reactionen, welche einige starke

Agentien ausüben; aber eine gründliche Untersuchung der Analyse der secundären Producte konnte unmöglich angestellt werden.

Das Retinyl ist vollkommen klar und durchsichtig; dem Lichte ausgesetzt verändert es sich nicht, in der Luft verflüchtigt es sich, es ist weniger beweglich als die Retinaphta, das specifische Gewicht ist jedoch wenig davon verschieden, bei 13° C. und einem atmosphärischen Druck von 0,76 Meter beträgt es 0,87, es geht erst bei 150° C. in's Kochen über und destillirt ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Sein Geruch ist verschieden von dem der Retinaphta und schwer zu beschreiben; sein Geschmack ist viel stechender, mit etwas Bitterkeit verbunden. Die gröfste Verschiedenheit aber zwischen Retinaphta und Retinyl findet in ihrer Zusammensetzung und der verschiedenen Wirkung des Chlors und der Salpetersäure auf diese beiden Körper statt. Die Analyse des Retinyls wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt und mehrmals wiederholt.

Wir führen hier die Resultate mehrerer Analysen an:

I.	0,325 Grm. angew. Materie gab.	1,062 Grm. Kohlens.	0,295 Grm. Wass.
II.	0,439 - - - -	1,433 - -	0,398 - -
III.	0,285 - - - -	0,937 - -	0,26 - -
IV.	0,48 - - - -	1,57 - -	0,437 - -

Diefs entspricht in 100 Theilen:

I.		II.		III.		IV.	
C	90,35	C	90,25	C	90,55	C	90,43
H	10,06	H	10,05	H	10,11	H	10,09
	100,41		100,30		100,66		100,52

Diese Zusammensetzung entspricht folgender Formel: 9C + 12H. Die berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	90,17
Wasserstoff	9,83
	100,00.

Das

Das specifische Gewicht des Dampfes bestätigt diese Formel. — Wir geben hier das Nähere des Versuches:

Atmosphärischer Druck 0,746

Temperatur der Luft 9° C.

Temperatur des Oelbades 244° C.

Ueberschufs des Gewichts des Kolbens 0,552

Volum des Kolbens 340 C.C.

Nach diesen Angaben das specifische Gewicht des Dampfes des Retinyls berechnet, so findet man dasselbe =4,244. Das spec. Gewicht nach der Formel der Analyse berechnet, ist =4,247.

Indem wir die nämlichen Beweggründe, was die Formel des Retinyls betrifft, gelten lassen, die uns bewogen, die Formel der Retinaphta zu verdoppeln, so ändern wir sie in folgende um: $C^{18} H^{24}$.

Unter allen bekannten Substanzen finden wir keine, die diesen Kohlenwasserstoff als Radical besäfse. Das Retinyl löst den Schwefel mit Hülfe von Wärme auf, der Schwefel krystallisirt nach dem Erkalten; Jod wird selbst in der Kälte aufgelöst. Wenn man das Retinyl mit Chlor behandelt, indem man einen Strom des letzteren in kochendes Retinyl leitet, auf eine ähnliche Weise, wie wir es mit der Retinaphta angestellt haben, so erhält man eine Chlorverbindung, die sich schon durch ihren Geruch von der Chlorverbindung der Retinaphta unterscheidet. Der Geruch der letzteren ist, wie wir schon bemerkt, stark durchdringend, belebend und mit dem des Meerrettigöls zu vergleichen. Der Geruch der ersteren hingegen ist weit schwächer, eigenthümlicher Art, und am besten mit dem Geruch, den man empfindet, wenn man am frühen Morgen einen Wald besucht, zu vergleichen. Sie brennt mit Schwierigkeit, die Flamme ist roth, viel Rauch verbreitend, an den Seiten grün gefärbt. Der Dampf, der sich entwickelt, greift nicht, wie der Dampf der Chlorverbindung der Retinaphta,

die Augen an. — Diese Verbindung verdient unstreitig eine nähere Untersuchung.

Das Retinyl, mit Salpetersäure behandelt, wird selbst in der Kälte angegriffen und färbt sich augenblicklich gelb. Wenn man es mit dieser Säure kocht, so verschwindet es und löst sich in dieser Säure auf; während dieser Einwirkung entwickelt sich eine grofse Menge salpetrichter Säure und ein wenig Cyanwasserstoffsäure. Wenn man eine hinreichende Menge Säure anwendet, so ist, nachdem alles Retinyl aufgelöst ist, die Auflösung fast farblos, und nach dem Erkalten scheidet sich eine weifse Substanz in Gestalt von Flocken, die entweder in der Flüssigkeit schwimmen oder auf der Oberfläche sich ansammeln, ab. Diese Substanz, gewaschen, ist weifs, hat das Ansehen eines Fettes, ist wenig in Wasser auflöslich, löst sich aber augenblicklich in den kaustischen alkalischen Auflösungen auf, indem sie diese stark roth färbt. Sättigt man diese alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so fällt die rothe Substanz in Flocken zu Boden. Die Salpetersäure ändert daher das Retinyl in eine fettartige Substanz um, die sich verseifen läfst, das heifst, sich mit den Alkalien in Folge einer neuen Wirkung verbindet, die sie von Seite der letzteren erhält. Wir haben diese interessante Thatsache erst in den letzten Tagen bemerkt, hatten aber zu wenig Retinyl, um neue Quantitäten dieser fetten Substanz zu bereiten, welche nöthig gewesen wären, um fernere Untersuchungen fortzusetzen. Das Retinyl verbindet sich eben so wie die Retinaphta mit den Oelen, und löst die fetten Körper und den gröfsten Theil der Harze auf.

§. 3.

Das fixe Oel.

Man wird sich erinnern, dafs Hr. Mathieu mit dem Namen fixes oder opalinisches Oel dasjenige seiner brenzlichen Oele bezeichnet, welches in der Rectification un-

gefähr bei 280° C. destillirt. Dieses Oel, ehe es gereinigt ist, besitzt eine bräunlichgrünliche Farbe, erscheint an den Rändern blau, ist opalisirend und oft sehr trübe. Hr. Chereau, industrieller Director der Beleuchtungsanstalt de la Chaussée du Maine (einer Anstalt, die von der societé Européenne pour l'eclairage, wovon Hr. Mathieu Directeur gérant ist, abhängig ist), hat einige Versuche mit Erfolg angestellt, um es klar und wenig gefärbt zu erhalten. Sein Verfahren besteht darin, es über Gyps zu filtriren und dem Sonnenlichte auszusetzen. Hr. d'Arcet, von der Compagnie zu Rathe gezogen, hat vorgeschlagen, es mit einer kaustischen alkalischen Auflösung von 41° B. zu behandeln. Dieses Verfahren ist vollkommen geglückt, und das so geklärte Oel wird schon in der Gebäudemalerei gebraucht; — aber das fixe Oel der HH. Mathieu und Chereau, selbst durch diese beiden Verfahrungsmittel geklärt, ist noch weit entfernt, um von den Chemikern als eine reine Substanz betrachtet werden zu können; — es ist noch ein sehr zusammengesetztes Product. Man findet darin Essigsäure, eine bituminöse Substanz (diese bituminöse Substanz enthält etwas Creosot), die man vermittelst einer Auflösung von kaustischem Kali entfernen kann, Retinaphta, Retinyl, eine besondere krystallinische Substanz, die wir in dem Producte vom Hrn. Mathieu, fette Substanz, benannt, wieder finden werden. Das fixe Oel, von diesen Substanzen, welche ihr anhängen, befreit, bildet einen eigenthümlichen Kohlenwasserstoff, welchen wir seines öligen Ansehens wegen mit dem Namen Retinol bezeichnen.

Das Retinol.

Um es rein zu erhalten, destillirt man das abgeklärte fixe Oel des Hrn. Mathieu, indem man die ersten erhaltenen Portionen des Destillats, die Retinaphta, Retinyl und Naphthaline und die letzten der fetten Substanzen enthalten, beseitigt. Aber eine einzige Destillation

ist lange nicht hinreichend, nicht nur um es rein, aber selbst um es nur weifs und ungefärbt zu erhalten. Wir sind öfters genöthigt gewesen, diese Rectification zwölf Mal zu wiederholen, dennoch war das Product nicht chemisch rein, und enthielt Naphtaline. Man mufs es daher öfter und zu wiederholten Malen mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirten alkalischen Auflösungen behandeln, und nach jeder Behandlung mit alkalischer Lauge das Product einer neuen Destillation unterwerfen; man fährt mit diesen Behandlungen fort, bis man ein ölartiges, schön durchsichtiges Product, welches bei 238° C. kocht, erhält. Wir können hier nicht umgehen zu bemerken, dafs die Behandlungen mit Schwefelsäure, welche zum Zweck haben, das Naphtalin und vielleicht eine andere Substanz, welche dem fixen Oel die Eigenschaft giebt, sich an der Luft zu färben und zu zerstören, wegzuschaffen, nicht zu weit getrieben werden müssen; man würde am Ende alles Retinol zersetzen, denn bei jeder Behandlung löst sich auch ein Theil Retinol in der Schwefelsäure auf; und dieser aufgelöste Theil ist in kurzer Zeit verkohlt. Im Augenblick der Mischung nimmt die Masse, wenn Retinyl vorhanden ist, eine rothe Farbe an, eine grüne Farbe hingegen, wenn nur Retinol zugegen ist. Wir haben beobachtet, dafs die Schwefelsäure nur diejenigen Theile des Retinyls und Retinols angreift, die es aufgelöst hat. Uebrigens ist diese Art von Wirkung ziemlich allgemein in der organischen Chemie, und erklärt uns, warum man öfters eine so grofse Masse eines Reagenz, um eine vollständige Zersetzung eines Körpers zu bewerkstelligen, nöthig habe.

Wir haben den Kochpunkt des reinen Retinols bei 238° C. festgesetzt; jedoch in der Praxis ist man gezwungen, diejenige Flüssigkeit als Retinol zu betrachten, deren Kochpunkt zwischen 236° bis 244° liegt; denn es ist schwer, es anders als über freiem Feuer zu destilliren, und diefs ist Ursache, dafs bei jeder Destillation

ein kleiner Theil in Producte, wovon der eine flüchtiger, der andere feuerbeständiger als das Retinol selbst ist, sich zersetzt. — Das Retinol in dem Zustande, den wir als rein betrachten, erhalten, ist eine klare, ölartige Flüssigkeit, sanft anzufühlen, ohne einen merklichen Geschmack und Geruch; dem Lichte ausgesetzt färbt sie sich nicht; ihr specifisches Gewicht ist 0,9, und daher kaum etwas leichter als Wasser.

Die Analyse, mit Kupferoxyd angestellt, gab uns folgendes Resultat:

I.	0,3085 Grm. angewandte Materie gab.	1,032 Kohlensäure	0,216 Wasser
II.	0,362 - - -	- 1,21 -	0,266 -

oder in 100 Theilen:

I.		II.	
C	92,49	C	92,42
H	7,76	H	8,11
	100,25		100,53.

Diefs ist also ein Doppel-Kohlenwasserstoff, welchen wir durch folgende Formel ausdrücken können: 8C+8H.

Die berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	92,35
Wasserstoff	7,65
	100,00.

In der That haben wir gefunden, dafs das specifische Gewicht des Dampfes gleich ist 7,11, nach folgenden Angaben berechnet:

Atmosphärischer Druck 0,757
Temperatur der Luft 14° C.
Temperatur des Oelbades 278° C.
Ueberschufs des Gewichts des Kolbens 0,652 Grm.
Volum des Kolbens 290 C.C.

Dieses gefundene specifische Gewicht des Dampfes nähert sich sehr dem, den uns die Formel, die wir an-

genommen, giebt, und das gleich 7,29 ist. Indem wir die Formel C^8H^8 mit 4 multipliciren, so erhalten wir $C^{32}H^{32}$.

Wenn man den flüssigen Doppel-Kohlenwasserstoff betrachtet, der von Faraday entdeckt wurde, indem er das Gas der Oele comprimirte, ein Doppel-Kohlenwasserstoff, welcher durch folgende Formeln C^8H^3 oder $C^{12}H^{12}$ ausgedrückt wird, welcher aber in Procenten die nämliche Zusammensetzung, wie die unseres Products, darbietet, so wird man von der Wichtigkeit, welche die Thatsachen und Gesetze des Isomerismus alle Tage gewinnen, erstaunt seyn. Unser Doppel-Kohlenwasserstoff ist eins der schlagendsten Beispiele der Verschiedenheit der Eigenschaften, welche Substanzen darbieten können, die die nämliche Zusammensetzung haben, in denen jedoch die Atome gewifs auf eine verschiedene Weise gruppirt sind.

Es schien uns von Interesse, aufzufinden, welchen Platz das Retinol in der Liste der schon bekannten Kohlenwasserstoffe einnehme. Diese Annäherung kann zur Auffindung einer neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche gewifs existiren, und wovon wir schon zwei Glieder besitzen, führen. Es ist hinlänglich, um sich zu überzeugen, die folgende Tafel zu betrachten:

Erste Reihe.		Zweite Reihe.	
C^2H^4	Metylen	C^2H^2	unbekannt
C^4H^8	ölbildendes Gas	C^4H^4	unbekannt
C^8H^{16}		C^8H^8	unbekannt
		$C^{12}H^{12}$	Benzin
$C^{16}H^{32}$	unbekannt	$C^{16}H^{16}$	unbekannt
$C^{32}H^{64}$	Ceten	$C^{32}H^{32}$	Retinol.

Die zweite Reihe wird die Kohlenwasserstoffe enthalten, in denen der Kohlenstoff in der nämlichen Quantität wie in der ersten Reihe, der Wasserstoff aber um die Hälfte weniger sich befinden wird. Man sieht, dafs

das Retinol in dieser zweiten Reihe, dem Ceten in der ersten Reihe entspricht.

Das Retinol, dem Lichte ausgesetzt, verflüchtigt sich, jedoch sehr langsam, es fleckt das Papier auf die Weise der fetten Körper und macht es durchsichtig, aber nach einiger Zeit verschwindet der Fleck und das Papier wird wieder undurchsichtig. Das Retinol, von aller Feuchtigkeit befreit, greift das Kalium nicht an, enthält es etwas Retinyl, so schwärzt sich das Kalium; erhitzt, löst es noch viel leichter als die Retinaphta und das Retinyl den Schwefel und das Jod auf, wahrscheinlich weil man die Temperatur viel mehr erhöhen kann. Nach dem Erkalten krystallisirt der Schwefel in durchsichtigen Krystallen heraus. Es absorbirt mehrere Gasarten, und vorzüglich schweflichtsaures Gas, von dem es ein mehrfaches Volum aufnimmt. Es verbindet sich nicht mit den Alkalien. Leitet man einen Strom von Chlor in fast kochendes Retinol, so findet eine Einwirkung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure statt. Das Retinol färbt sich gelblichbraun, und nach dem Erkalten erhält man eine durchsichtige, aber so dicke Masse, dafs man ohne Erwärmung sie nicht mehr zum Fliefsen bringen kann. In's Wasser gegossen sinkt sie zu Boden, ihre frühere Dichtigkeit annehmend. Dieses Product besitzt einen schwachen Rosengeruch, es brennt noch viel schwieriger als die Verbindungen, die durch die Wirkung des Chlors auf die Retinaphta und das Retinyl entstehen. Die Flamme ist dunkelroth gefärbt, verbreitet viel Rauch, aber die Dämpfe, die sich dabei entwickelten, riechen wenig nach Chlorwasserstoffsäure, und besitzen nicht das Stechende, welches auf eine so lebhafte Weise die Augen reizt, wenn man die Chlorverbindung, die sich durch die Einwirkung des Chlors auf die Retinaphta bildet, verbrennt.

Die Salpetersäure wirkt kalt wenig auf das Retinol, warm greift es dasselbe stark an, aber es findet weder

eine Bildung von Cyanwasserstoffsäure noch einer krystallinischen Substanz statt, man erhält nur eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit, die uns bis jetzt keine der Aufmerksamkeit werthe Eigenschaft dargeboten hat.

Das Retinol verbindet sich mit den fetten Körpern, den Oelen, löst mehrere Harze auf. Das Kautschuck löst sich darin selbst in der Kälte sehr gut auf. Da aber das Retinol damit eine Verbindung eingeht, so verliert das Kautschuck dadurch seine Elasticität. Der Copal schwillt darin auf, wird vollkommen durchsichtig, aber es lösen sich darin nur kleine Mengen auf.

§. 4.

Die fette Substanz.

Eins der letzten Producte der Destillation des rohen Oels von der Beleuchtungsanstalt des Hrn. Mathieu ist dasjenige, welches wir in unserem 1sten §. mit dem Namen fette Substanz bezeichnet haben. Im rohen Zustande besitzt sie eine Butterconsistenz oder ist halbflüssig, ihre Farbe ist blaugrün; man bemerkt, daſs sie aus einer krystallinischen Substanz besteht, welche zum Theil von einer öligen Flüssigkeit, die vorzüglich Retinol ist, in Suspension erhalten wird. — Um die krystallinische Substanz zu gewinnen, brachten wir die fette Substanz in eine gläserne Retorte, und erhitzten sie dergestalt, daſs sie nur schwach kochte. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe verflüchtigten sich zum gröſsten Theil mit dem Naphtalin, und wenn sie aufgehört hatten überzugehen, so verstärkte man das Feuer, so daſs die in der Retorte zurückgebliebene Substanz zum starken Kochen gebracht wird. Sie destillirt alsdann in Gestalt weiſser Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte verdichten und in den Recipienten flieſsen, das Ansehen eines wachsähnlichen Körpers annehmend. Zuletzt hören die weiſsen Dämpfe auf, und es bilden sich gelbe; — in diesem Augenblick muſs man die Operation unterbrechen,

denn das Glas fängt schon an zu erweichen. — Bringt man aber den Rückstand in eine Retorte von Steingut und fährt mit dem Heitzen fort, so gehen noch weiſse Dämpfe in Begleitung mit gelben über, die verdichtet eine pomeranzengelb gefärbte Materie, die sich leicht pulvern läſst, bilden; in der Retorte bleibt eine kohlenähnliche Substanz zurück. — Der wachsähnliche Körper besitzt eine gelbe Farbe, die ersten Theile jedoch, die übergehen, sind grünlich, die letzten pomeranzengelb gefärbt; diese letzte Farbe kommt von etwas beigemischter pomeranzengelber Substanz her. Indem man die wachsähnliche Substanz einer mehrmals wiederholten Destillation unterwirft, so erhält man sie immer weniger gefärbt, aber es ist unmöglich, sie durch dieses Verfahren allein rein zu erhalten; man muſs, um sie vollständig zu reinigen, sie mehrere Male und sehr stark zwischen Löschpapier vermittelst einer Presse ausdrücken, dann in absoluten oder wenigstens über 40° B. starken Alkohol auflösen und die Auflösung mit etwas animalischer Kohle behandeln. Nach dem Filtriren und Erkalten des Alkohols krystallisirt die wachsähnliche Substanz, die, noch zwei oder drei Krystallisationen unterworfen, vollkommen weiſs, und in Lamellen von einem perlähnlichen Glanz ist. Aber in diesem Zustande ist sie noch nicht vollkommen rein, sie hält Spuren von Retinol zurück, die nur durch eine Behandlung und Zusammenreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure entfernt werden können. Man trennt die Säure davon, indem man sie im Wasserbade schmilzt und die Säure davon nach dem Erkalten abgieſst; man wiederholt diese Behandlung ein oder zwei Mal. Man wäscht sie alsdann sehr sorgfältig aus, und endlich löst man sie in Alkohol auf, aus dem sie beim Erkalten herauskrystallisirt. Man erkennt, daſs sie rein ist, wenn die Schwefelsäure, wenigstens kalt angewandt, keine Wirkung mehr ausübt; so lange die Schwefelsäure eine grünliche oder röthliche Farbe an-

nimmt, so ist diefs ein Beweis, dafs sie noch einige Spuren der sie begleitenden flüssigen Kohlenwasserstoffe zurückhält. Da wir gefunden, dafs diese Substanz die Zusammensetzung des Naphtalins hat, mit der sie daher isomer ist, so nannten wir sie *Metanaphtalin.*

Das Metanaphtalin.

Das Metanaphtalin, in seinem reinen Zustande, ist weifs, krystallinisch, fett anzufühlen, ohne Geschmack, der Geruch ist schwach und hat einige Aehnlichkeit mit dem des Wachses. Es erleidet keine Veränderung, weder dem Lichte noch der Luft ausgesetzt. Sein Schmelzpunkt findet bei 67° C. und sein Kochpunkt bei 325° C. statt; einmal im Kochen begriffen, destillirt es in Gestalt eines Oels, das nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist gänzlich in Wasser unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, löst sich aber in grofser Menge in absolutem und kochendem Alkohol auf, und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in Lamellen; der Aether löst es noch mit gröfserer Leichtigkeit auf, aber die Naphta, das Terpenthinöl und vorzüglich unsere flüssigen Kohlenwasserstoffe sind seine besten Auflösungsmittel.

Die Charaktere, bestehend in dem Schmelz- und Kochpunkte, der Auflöslichkeit im Alkohol, dem Aether und den Oelen, sind schon hinreichend, um das Metanaphtalin von einigen anderen brenzlichen Substanzen, mit denen es vielleicht verwechselt werden könnte, zu unterscheiden, namentlich mit dem Naphtalin, dem Paranaphtalin und dem Paraffin. Was den Schmelzpunkt betrifft, so schmilzt das Paraffin bei 43° C., das Naphtalin bei 79° und das Paranaphtalin bei 180° C., das Metanaphtalin bei 67° C. Der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt unserer Substanz und dem des Paraffins besteht in +24 C., dem des Naphtalins in —12° C., und dem des Paranaphtalins in —113° C. Was den

Flüchtigkeitspunkt anbetrifft, so unterscheidet es sich nicht weniger von dem Naphtalin und dem Paranaphtalin, welche sich vor ihrem Schmelzpunkt schon verflüchtigen. Der Aether löst das Metanaphtalin mit Leichtigkeit auf, das Paranaphtalin hingegen ist darin unlöslich. Weiter unten werden wir noch schärfere chemische Eigenschaften anführen. Nachdem wir erkannt, dafs wir eine neue Substanz entdeckt, so schien es uns interessant, deren Analyse anzustellen, und zu unserer grofsen Verwunderung fanden wir, dafs unsere Substanz, welche wir noch nicht benannt hatten, die elementare Zusammensetzung des Naphtalins besafs, und in Procenten zusammengesetzt ist aus 93,9 Kohlenstoff, 6,1 Wasserstoff.

Wir geben hier die Resultate einiger Analysen:

I.	0,215 Grm. angew. Materie	0,73 Grm. Kohlens.	0,131 Grm. Wasser
II.	0,26 - - -	0,88 - -	0,164 - -
III.	0,28 - - -	0,949 - -	0,163 - -

	I.		II.		III.
C	93,88	C	93,58	C	93,71
H	6,75	H	6,99	H	6,45
	100,63		100,57		100,16.

Es wäre von Wichtigkeit gewesen, das specifische Gewicht des Dampfes zu bestimmen, um auf eine rationelle Weise die Formel, welche das Metanaphtalin besitzt, auszudrücken. Wir haben den Versuch angestellt; er bietet jedoch so viel Schwierigkeit in seiner Ausführung, wegen der hohen Temperatur, bei welcher man operiren mufs, dar, dafs wir unseres Resultats nicht ganz sicher sind.

Wir sind überzeugt, dafs man das Metanaphtalin in den brenzlichen Producten vieler organischer Substanzen, welche der Wirkung der Hitze ausgesetzt werden, auffinden wird, und dafs es später entweder eine nützliche Anwendung finden oder neuen Untersuchungen unterwor-

fen werden wird, welche wohl nicht ohne Interesse seyn werden.

Das Metanaphtalin, kalt angewandt, ist ohne Wirkung gegen Schwefel, warm löst es ihn auf, es ist ohne Wirkung auf das Kalium und die anderen Metalle, es verbindet sich nicht mit den Alkalien; concentrirte Schwefelsäure, kalt oder nur wenig erwärmt, wirkt nicht auf das Metanaphtalin, aber in groſser Menge und kochend angewandt, verkohlt sie dasselbe. Jedoch werden wir noch später auf die Wirkung der Schwefelsäure zurückkommen. Chlorwasser wirkt nicht auf das Metanaphtalin, wenn man jedoch in gut geschmolzenes Metanaphtalin einen Strom von Chlorgas leitet, so bemerkt man eine Bildung und Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuredampf, und das Metanaphtalin ändert sich in eine Substanz um, welche, dem Harze ähnlich, grünlich gefärbt, viel weniger auflöslich als das Metanaphtalin in absolutem Alkohol ist. Dieses Product, welches eine nähere Untersuchung fordert, ist nicht krystallisirbar. — Die Salpetersäure, kalt angewandt, übt nur eine schwache Wirkung aus, warm greift sie es stark an, und ändert sie in eine harzähnliche Substanz um, die ockergelb gefärbt, und, der Hitze in einem Destillationsgefäſs ausgesetzt, sich zersetzt, ohne sich zu verflüchtigen. — Man wird sich erinnern, daſs das Paranaphtalin, mit Salpetersäure behandelt, ein Product liefert, welches, ohne sich zu zersetzen, sublimirt.

Schluſs.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor:

1) Daſs in dem Augenblick, in welchem das Harz in einen Cylinder, welcher bis zur starken Rothglühhitze erwärmt, fällt, wie dieſs in einer der Methoden für die Fabrikation des Gases zur Beleuchtung stattfindet, sich neben dem Beleuchtungsgas, der Kohlensäure und Essigsäure, eine groſse Anzahl sehr wasserstoffreicher

Producte bildet, welche wir, durch Anwendung der Mittel, die uns die analytische Chemie darbietet, isolirt haben.

2) Dafs man unter diesen Substanzen drei neue flüssige Kohlenwasserstoffe, welche wir unter den Namen Retinaphta, Retinyl und Retinol beschrieben, zu bemerken habe, und zwei feste Kohlenwasserstoffe, von denen das Naphtalin schon bekannt, das Metanaphtalin hingegen eine neue Substanz ist.

3) Dafs die Retinaphta eine Flüssigkeit darstellt, die sehr leicht, sehr flüchtig ist, und deren Zusammensetzung, durch die Analyse ermittelt, durch die Formel $C^{14}H^{16}$ ausgedrückt werden kann, dafs sie dadurch wenigstens isomer mit dem noch hypothetischen Kohlenwasserstoff ist, welcher eine merkwürdige Rolle in den Benzoëverbindungen zu spielen scheint, wenn sie nicht selbst vielleicht dieser Kohlenwasserstoff ist, und dafs sie eine Reihe von neuen Verbindungen bildet, von denen mehrere in dieser Abhandlung beschrieben sind.

4) Dafs das Retinyl ein neuer Sesqui-Kohlenwasserstoff ist, welchen man durch folgende Formeln C^9H^{12} oder $C^{18}H^{24}$ ausdrücken kann, und der durch die Wirkung des Chlors, des Broms, der Salpetersäure u. s. w. sich in Producte umändert, die wieder eine Reihe neuer Verbindungen darbieten.

5) Dafs das Retinol ein neuer Doppel-Kohlenwasserstoff ist, dessen Formel C^8H^8 oder $C^{32}H^{32}$ ist, und der von dem Doppel-Kohlenwasserstoff C^3H^3 des Hrn. Faraday durch seine Beschaffenheit, so wie durch seine chemischen Eigenschaften verschieden ist.

6) Dafs das Metanaphtalin eine neue, von dem Naphtalin durch seine Eigenschaften verschiedene, jedoch, was die Zusammensetzung betrifft, isomere Substanz ist. Diese Substanz ist merkwürdig, wegen ihres Glanzes, ihrer Schönheit, ihrer chemischen Indifferenz; Eigenschaften, welche sie dem Paraffin nähert, von dem sie jedoch gänz-

lich durch ihre physikalischen Eigenschaften und ihre Zusammensetzung verschieden ist.

In dieser Abhandlung haben wir die Natur, die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Producte bekannt gemacht, die sich beim Aussetzen des Harzes in einer schnellen und so zu sagen augenblicklichen Rothglühhitze bilden. — In einer zweiten Abhandlung nehmen wir uns vor, die Producte zu untersuchen, die das Harz, einer niedrigen Hitze ausgesetzt, bildet. Wir werden ferner die Wirkung einer mehr oder weniger starken Hitze auf unsere Producte versuchen, um zu sehen, ob die einen in die andern übergehen. Wir werden dadurch in den Stand gesetzt werden, Thatsachen zu beobachten, welche später zur Aufstellung der Theorie der brenzlichen Producte beitragen können; einer Theorie, welche in den letzten Zeiten so grofse Fortschritte durch die Untersuchungen zweier unserer geschicktesten Chemiker gemacht hat, die man, wie wir jedoch glauben, etwas zu voreilig als gänzlich beendigt angekündigt hat.

VII. *Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatze.*

Die Herren Thénard, Robiquet und Dumas, von der Academie der Wissenschaften zu Paris zur Beurtheilung der vorhergehenden Abhandlung ernannt, haben darüber einen sehr günstigen Bericht erstattet; der Berichterstatter war Hr. Dumas.

Die HH. Pelletier und Walter, sagt Dumas in diesem Berichte, haben mit einem löblichen Eifer und Scharfsinne die brenzlichen Producte des Harzes untersucht, die in dem Apparate erhalten werden, welchen Hr. Mathieu für die Fabrication des Gases aus Harzen erfunden hat. Das Harz wird in demselben geschmolzen, und dann in eine glühende Röhre geleitet, wo es

sich zersetzt. Es giebt ein Gas, das sich zur Erleuchtung eignet, ein öliges Product, das den Gegenstand der Untersuchung ausmacht, und endlich einen kohligen Rückstand.

Aus dem rohen öligen Product ist es den HH. Pelletier und Walter gelungen fünf verschiedene Arten von Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das eine derselben ist das Naphtalin.

Das *Naphtalin*, aus den brenzlichen Producten des Harzes erhalten, ist so schön krystallisirt und so rein, dafs Hr. Dumas nicht unterliefs, damit einige Untersuchungen anzustellen.

Als er vor einigen Jahren die Dichtigkeit des Dampfes vom Naphtalin untersuchen wollte, unterwarf er ein sehr reines Naphtalin der Analyse und erhielt folgendes Resultat:

0,400 Grm. gaben 1,370 Grm. Kohlensäure und 0,222 Wasser, woraús folgende Zusammensetzung sich ergiebt:

Kohlenstoff	94,76
Wasserstoff	6,16
	100,92.

Obgleich diese Zahlen sich sehr der Formel $C^{20}H^{16}$ nähern, so gaben sie doch einen bedeutenden Ueberschufs an Kohlenstoff. Hr. Liebig hat vor kurzer Zeit folgende Resultate bei der Analyse des Naphtalins erhalten:

Kohlenstoff	94,3	94,2	94,6
Wasserstoff	6,2	6,1	6,1
	100,5	100,3	100,7.

Die Analyse des Naphtalins ist also nicht in Uebereinstimmung mit der Formel, welche man dieser Substanz giebt. Dieser Umstand schien dem Berichterstatter so wichtig, dafs er es für nöthig hielt, eine Unter-

suchung über das Naphtalin aus dem Harze anzustellen, um es mit dem aus dem Steinkohlentheer zu vergleichen.

I. 0,387 Grm. aus Alkohol krystallisirt. Naphtal. gab.	1,318 Grm. Kohlens. und	0,220 Grm. Wasser	
II. 0,358 - - - -	1,560 Kohlens.	0,261 Wasser	
III. 0,359 - - - -	1,223 -	0,203 -	
IV. 0,442 Grm. geschmolzenes -	1,516 -	0,248 -	
V. 0,305 - - -	1,047 -	0,169 -	

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Naphtalins aus den öligen Producten des Harzes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	94,2	94,2	94,27	94,9	94,9
Wasserstoff	6,3	6,3	6,26	6,2	6,1
	100,5	100,5	100,53	100,1	101,0.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit den vorhergehenden überein, und würden über den Irrthum keinen Zweifel lassen, den die Hrn. Faraday und Laurent bei ihrer Analyse des Naphtalins begangen haben, wenn nicht der Ueberschufs in der Summe des Kohlen- und Wasserstoffgehalts stattfände. Um sich von der Beständigkeit dieses Ueberschusses zu überzeugen, hat der Berichterstatter neue Analysen mit dem Naphtalin aus dem Steinkohlentheere angestellt.

I. 0,443 Grm. gaben	1,480 Grm. Kohlensäure und	0,255 Wasser	
II. 0,300 - -	1,021 - - -	0,172 -	
III. 0,458 - -	1,565 - - -	0,252 -	

woraus sich folgende Zusammensetzung ergiebt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	94,55	94,2	94,55
Wasserstoff	6,50	6,3	6,20
	101,05	100,5	100,75.

Bei einigen dieser Analysen hat Hr. Dumas die vorzüglichste Aufmerksamkeit auf die Bestimmung des Kohlenstoffs gerichtet, wodurch einige Fehler bei der Bestimmung des Wasserstoffs, die man sonst gewöhnlich ver-

vermeidet, entstanden sind. Da der Wasserstoffgehalt indessen nie niedriger als 6,2 Proc. gefunden wurde, so schien es zweifelhaft, ob die Formel für das Naphtalin mit der vertauscht werden könne, welche Hr. Liebig vorschlägt, die 20C+15H ist, und wonach die Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	94,23
Wasserstoff	5,77
	100,00.

Es ist einzusehen, dafs ein kleiner Fehler in dem Atomengewichte des Kohlenstoffs den Mangel an Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Resultaten leicht erklärt, folgendes Beispiel kann diefs beweisen:

0,387 Grm. Naphtalin gaben 1,318 Grm. Kohlensäure und 0,220 Wasser, was nach dem allgemein angenommenen Atomengewichte des Kohlenstoffs 94,2 Procent Kohlenstoff geben würde. — Wenn man indessen annimmt, dafs das Atomengewicht des Kohlenstoffs 76,0 statt 76,52 sey, so würde das Resultat dieser Analyse folgendes seyn:

Kohlenstoff	93,8
Wasserstoff	6,2
	100,0.

Und wenn man die Zusammensetzung im Hundert der Formel 20C+16H nach diesem neuen Atomengewichte berechnet, so erhält man:

Kohlenstoff	93,8
Wasserstoff	6,2
	100,0.

Nach dieser Hypothese würde die ältere Formel für die Zusammensetzung des Naphtalins die richtige bleiben, das Atomengewicht des Kohlenstoffs aber, aus dem

spec. Gewichte der Kohlensäure und dem des Sauerstoffgases abgeleitet, unrichtig seyn.

Man wird sich erinnern, daſs das Atomengewicht des Kohlenstoffs vor einigen Jahren von Berzelius zu 75,33 angenommen wurde. Nach den Resultaten, die er bei der Analyse der organischen Körper erhalten hatte, veränderte er es in 76,52, und nach einer späteren Berichtigung in 76,44, welche Zahl beinahe von allen Chemikern angenommen wurde.

Es ist nicht möglich, wie es sich aus den Analysen des Naphtalins ergiebt, daſs dieses Atomengewicht richtig sey, wenn man nicht einen Irrthum in dem des Wasserstoffs annehmen wollte, das um so unwahrscheinlicher wäre, da er $\frac{1}{6}$ des Gewichts betragen würde. — Es ist daher nothwendig, das Atomengewicht des Kohlenstoffs zu 76,0 oder selbst bis zu 75,9 zu reduciren. Letztere Zahl scheint die wahrscheinlichere zu seyn.

Retisteren. Eins der durch die HH. Pelletier und Walter entdeckten Producte, hat nach ihnen die Zusammensetzung des Naphtalins. Da sie indessen die Analyse des Naphtalins selbst nicht wiederholt haben, so folgt, daſs ihre Analysen der neuen Substanz mit der Formel des Naphtalins, aber nicht mit der Analyse, wie sie oben angeführt wurde, übereinstimmen.

Das Metanaphtalin der HH. Pelletier und Walter ist daher sicherlich nicht mit dem Naphtalin isomer. Wäre dem so, so würden sie mehr Kohlenstoff gefunden haben, oder ihre Analysen wären ungenau. Der Berichterstatter hat daher die Analysen des Metanaphtalins wiederholt und folgende Resultate erhalten:

I.	0,411 Grm.	gaben	1,383 Grm.	Kohlensäure und	0,263	Wasser
II.	0,361 -	-	1,223 -	-	0,226	-
III.	0,374 -	-	1,262 -	-	0,236	-
IV.	0,369 -	-	1,248 -	-	0,237	-

woraus folgende Zusammensetzungen sich ergeben:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	93,1	93,7	93,3	93,6
Wasserstoff	7,1	6,9	7,0	7,1
	100,2	100,6	100,3	100,7.

Hier findet wiederum ein Gewichtsüberschufs, wie bei der Analyse des Naphtalins und anderer Arten von Kohlenwasserstoff, statt. Nimmt man den Gehalt an Kohlenstoff als genau und den Fehler im Wasserstoffgehalt an, wie man diefs bisher gethan hat, so würde sich folgende Zusammensetzung ergeben:

32 C	=93,7
26 H	= 6,3
	100,0.

Da es aber unmöglich ist, einen solchen Irrthum im Wasserstoffgehalte vorauszusetzen, so ist es wahrscheinlich, dafs das Retisteren die Formel 32C+28H hat. Nimmt man das Atomengewicht des Kohlenstoffs zu 76,0 an, so hat man:

	Berechnetes Resultat.	Berechnet aus dem Versuche No. II.
32 C	=93,28	93,2
28 H	= 6,72	6,9
	100,00	100,1.

Hr. Dumas hat vor einigen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Laurent das *Paranaphtalin* entdeckt [1]). Die Analyse desselben stimmte vollkommen mit der des Naphtalins. Hr. Dumas hat es einer neuen Analyse unterworfen.

0,300 Grm. gaben 0,164 Wasser und 1,017 Grm. Kohlensäure, oder:

Kohlenstoff	93,80
Wasserstoff	6,06
	99,86.

1) Diese Annalen, Bd. XXVI S. 522.

Diefs stimmt mit den früheren Analysen vollkommen überein, aber nicht mit den neuen des Naphtalins. Es würde indessen schwer seyn, dem Paranaphtalin eine andere Formel zu geben, wie die ist, die man bis jetzt angenommen hat. Eine Spur von Unreinigkeiten, oder einige Schwierigkeiten in der Verbrennung können den Unterschied leicht erklären.

Naphtalin und Paranaphtalin können daher isomerisch seyn; aber das Metanaphtalin weicht in der Zusammensetzung von beiden ab. Folgende Vergleichung kann diefs beweisen:

1000 Th.	Naphtalin geben	3405 Th.	Kohlensäure und	568 Th.	Wasser
1000 -	Paranaphtalin -	3390 -	-	- 546 -	-
1000 -	Metanaphtalin	3387 -	-	- 626 -	-

Es ist daher zweckmäfsig den Namen Metanaphtalin mit dem von *Retisteren* zu vertauschen.

Das Retisteren ist eine interessante Substanz, und es ist zu wünschen, dafs es einer ausführlichen Untersuchung unterworfen würde, um seine Reactionen mit denen des Naphtalins zu vergleichen, was die Verfasser in einer ersten Arbeit nicht thun konnten.

Die HH. Pelletier und Walter haben ferner noch drei flüssige Kohlenwasserstoffarten entdeckt. Sie haben dieselben analysirt und die Dichtigkeit des Dampfes von denselben bestimmt. Dumas hat die Analysen wiederholt und sie sehr genau gefunden.

Retinaphta. Diese Substanz, wie sie der Entdekker, Hr. Dumas, übergeben hatte, war rein; er hat sie indessen der Sicherheit wegen über wasserfreier Phosphorsäure rectificirt, nachdem er sie mit Kalium gekocht hat.

0,403 Grm. gaben 1,334 Grm. Kohlensäure und 0,320 Grm. Wasser, was, nach dem alten Atomengewicht des Kohlenstoffs, folgender Zusammensetzung entsprechen würde:

Kohlenstoff	91,5	14 C	=91,5
Wasserstoff	8,8	16 H	= 8,5
	100,3		100,0

und nach dem neuen, oben erwähnten:

Kohlenstoff	91,2	14 C	=91,4
Wasserstoff	8,8	16 H	= 8,6
	100,0		100,0.

In beiden Fällen bleibt die Formel der Retinaphta 14C+16H, wie sie schon von den HH. Pelletier und Walter aufgestellt worden ist.

Retinyl. Die HH. Pelletier und Walter haben die Formel 18C+24H für die Zusammensetzung dieser Substanz gegeben. Dumas hat dieselbe durch eine neue Analyse bestätigt.

0,427 Grm. gaben 1,398 Grm. Kohlensäure und 0,378 Grm. Wasser.

Bei dem alten Atomengewichte des Kohlenstoffs würde diefs folgender Zusammensetzung entsprechen:

Kohlenstoff	90,6	18C	=90,16
Wasserstoff	9,8	24H	= 9,84
	100,4		100,00

und bei dem neuen:

Kohlenstoff	90,17	18C	=90,11
Wasserstoff	9,83	24H	= 9,89
	100,00		100,00.

Retinol. Nach den HH. Pelletier und Walter ist diese Substanz mit dem Benzin isomer. Herr Dumas hat die Analyse wiederholt und folgende Resultate gefunden:

I. 0,3017 Grm. gaben 0,224 Grm. Wasser u. 1,108 Grm. Kohlensäure
II. 0,378 - - 0,282 - - - 1,263 - -

Nach dem alten Atomengewicht des Kohlenstoffs entspricht diefs:

Kohlenstoff	92,38	32 C	=92,45
Wasserstoff	8,24	32 H	= 7,55
	100,62		100,00.

Nach dem neuen hingegen:

Kohlenstoff	92,0	32 C	=92,40
Wasserstoff	8,2	32 H	= 7,60
	100,2		100,00.

Die Richtigkeit dieser Formel ist etwas zweifelhaft, da der Wasserstoffgehalt in der gefundenen Zusammensetzung weit bedeutender ist, als in der berechneten. Es schien daher nöthig, zur Vergleichung das Benzin einer neuen Analyse zu unterwerfen. Zu dem Ende wurde Benzin aus Benzoësäure und gelöschtem Kalk bereitet; es wurde sorgfältig zwei Mal im Wasserbade über Chlorcalcium rectificirt, und einer Analyse unterworfen, die folgendes Resultat gab:

0,438 Grm. Benzin gaben 0,310 Grm. Wasser und 1,474 Grm. Kohlenstoff, oder im Hundert:

Kohlenstoff	92,95
Wasserstoff	7,85
	100,80.

Das Benzin enthält also offenbar weniger Wasserstoff als das Retinol der HH. Pelletier und Walter. Uebrigens findet auch hierbei ein Gewichtsüberschufs statt, der verschwinden würde, wenn das Atomengewicht des Kohlenstoffs in 75,9 verändert wird. Man würde dann folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	92,5	92,4
Wasserstoff	7,8	7,6,
	100,3	100,0.

Die Arbeit der HH. Pelletier und Walter lehrt uns also vier neue Arten von Kohlenwasserstoff kennen. Der, welchen sie für isomer mit dem Naphtalin gehalten haben, hat nicht dieselbe Zusammensetzung wie diese Substanz; aber die Analyse des Naphtalins war fehlerhaft, nicht die ihrige. Wir haben die Zusammensetzung aller dieser Körper bestätigt, und alle unsere Resultate stimmen mit den ihrigen überein.

Diese Substanzen waren schwer zu erkennen, und schwer von einander zu trennen. Die Verfasser haben die Elementaranalyse und die Dichtigkeit des Dampfes der Substanzen angewandt, um sich durch sie bei dieser schwierigen Untersuchung leiten zu lassen, und sie haben gezeigt, dafs sie alle Hülfsmittel in der organischen Chemie anwenden können.

Die Commission hält sich daher für verpflichtet, dieser Arbeit ein gerechtes Lob zu ertheilen; denn sie enthält sehr viel genau beobachtete Thatsachen, sie lehrt uns viele neue Thatsachen kennen, und endlich haben die Verfasser das Studium der von ihnen entdeckten Körper so weit wie möglich getrieben. (*Compte rendu*, 1838, *I*, *p*. 460.)

VIII. *Zweite Reihe von Versuchen über die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen* 0° *und* 100°; *von F. Rudberg.*

Da ich seit der Veröffentlichung meiner Versuche über die Ausdehnung der Luft (Annal. Bd. XXXXI S. 271) einen Apparat habe construiren lassen, mit dem man einen solchen Versuch in der kurzen Zeit von etwa anderthalb bis zwei Stunden anstellen kann, und die mit demselben erhaltenen Resultate im Mittel ganz mit meinen früheren übereinstimmen, so erlaube ich mir, eine

kurze Beschreibung dieses Apparates und die damit gefundenen Ausdehnungswerthe hier mitzutheilen.

Das Princip der Construction dieses Apparats ist die Bestimmung des Verhältnisses der Elasticitäten einer gegebenen trocknen Luftmasse bei 0° und bei 100°, wenn sie in beiden Fällen, abgesehen von der Ausdehnung des Gefäfses, ein und dasselbe Volumen einnimmt. Um dieses Verhältnifs auszumitteln, hatte der Apparat folgende Einrichtung.

Der Cylinder AB (Fig. 13 Taf. I) ist der Behälter der trocknen Luft, und steht durch die enge Röhre Bbd in Verbindung mit der weiten Röhre dC. Diese, so wie eine zweite, etwa 50 Centimeter lange, und bei E offene Röhre ED ist in dem Deckel der Dose FG festgekittet; letztere enthält einen ledernen Quecksilber-Behälter, dessen Volumen, wie bei einem Barometer, durch die Schraube M verändert werden kann, so dafs das Quecksilber höher oder niedriger in den Röhren steht. Ferner ist auf dem verticalen Röhrenstück bd bei α ein feiner Diamantstrich gezogen, und bis zu diesem Strich wird das Quecksilber hinaufgeschraubt, sowohl wenn die Luft im Behälter AB bis 0° abgekühlt, als wenn sie bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt ist. Das Volumen der Luft wird also, wenn man die Ausdehnung des Glases unberücksichtigt läfst, in beiden Temperatur-Extremen unverändert dasselbe seyn. Um in der Röhre ED die Höhen des Quecksilbers genau messen zu können, ist dicht neben dieser Röhre und bd eine messingene, in Millimeter getheilte Skale $EPRND$ befestigt, deren Theilstriche am unteren Ende, von α bis b, so lang ausgezogen sind, dafs sie hinter beiden Röhren weggehen; dadurch wird der Höhenunterschied zwischen a und der Quecksilberkuppe in ED leicht bestimmt.

Die Austrocknung der Luft im Behälter AB geschah, vor dem Festlöthen der Röhren in der Dose, dadurch, dafs der untere Theil der Röhre dC zu einer

feinen Capillarspitze ausgezogen, und mit einer sehr weiten, Chlorcalcium enthaltenden Röhre, welche zu einer Luftpumpe führte, in Verbindung gesetzt wurde. Nachdem die Luft 50 Mal ausgepumpt und wieder hineingelassen worden, wurde die Capillarspitze zugeblasen und die Röhre dC in die, zuvor mit getrocknetem Quecksilber gefüllte Dose eingesetzt und festgekittet, endlich die Spitze unter Quecksilber abgebrochen.

Die bei α stattfindende Capillardepression wurde, ehe noch der Behälter AB mit der engen Röhre Bbd zusammengelöthet worden, durch einen besonders dazu angestellten Versuch bestimmt, und $=1{,}85$ Centim. gefunden.

Der Röhre dC wurde deshalb ein gröfserer Durchmesser gegeben, damit die Luft, während der Erhitzung von 0° bis 100° sich so ausdehnen konnte, dafs man nicht genöthigt war, jeden Augenblick auf das Aufschrauben des Quecksilbers zu passen.

Wie leicht erhellt, ist die Berechnung eben so einfach wie die Beobachtung. Steht, während die Luft bis 0° abgekühlt ist, das Quecksilber in der Röhre ED bis a', wenn es in die Röhre bd bis α hinaufgeschraubt worden, ist der gleichzeitige Barometerstand $=H'$, der Höhenunterschied $\alpha a = h'$, und die Capillardepression bei $\alpha = e$, so ist die Elasticität der abgesperrten Luftmasse in diesem Falle $= H' = h' - e$. Wenn hernach, bei Erhitzung der Luft bis zum Siedpunkt des Wassers, das Quecksilber, in bd ebenfalls bis α hinaufgeschraubt, in ED bis a'' reicht, der Barometerstand $=H''$, und der Höhenunterschied $\alpha a'' = h''$ ist, so ist die Elasticität derselben Luftmasse $= H'' + h'' - e$. Ist ferner die dem Barometerstande B'' entsprechende Temperatur des Wasserdampfs $= T$, der Ausdehnungscoëfficient der Luft $= \alpha$, und der des Glases $= \delta$, so hat man:

$$1 + \alpha T = \frac{H'' + h'' - e}{H' + h' - e}(1 + \delta T),$$

wobei man die Höhen H'', h'', H', h' nicht einmal auf 0° zu reduciren braucht, da der Versuch in der kurzen Zeit von etwa anderthalb Stunden beendigt werde, und währenddeſs wohl keine merkliche Temperatur-Veränderung im Zimmer stattfinden kann. Die Reduction wird nur bei der Barometerhöhe H'' nöthig, um daraus die Siedhitze T herzuleiten.

Die Versuche, welche ich bis jetzt mit dem oben beschriebenen Apparate unter sehr verschiedenen Barometerständen ($752^{mm},92$ bei $+17^{\circ},4$ bis $783^{mm},72$ bei $+18^{\circ}$) angestellt, haben folgende Resultate gegeben:

No. der Versuche.	100 α.	No. der Versuche.	100 α.	No. der Versuche.	100 α.
1	0,3640	5	0,3610	9	0,3653
2	0,3648	6	0,3656	10	0,3640
3	0,3641	7	0,3643	11	0,3664
4	0,3648	8	0,3648	12	0,3645

Mittlerer Werth von $100\,\alpha = 0,36457$.

Da dieser Mittelwerth der nämliche ist wie der, welchen meine früheren, auf eine ganz andere Weise angestellten Versuche ergaben, so wage ich es vollends als entschieden anzusehen:

»daſs die wahre Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° *und* 100° *C. nur* 36,4 *bis* 36,5 *Procent von dem Volumen bei* 0° *beträgt.*

Zusatz. Ich benutze diese Gelegenheit, um die Aufmerksamkeit darauf hinzulenken, daſs Dalton's und Gay-Lussac's Versuche über die Luftausdehnung nicht, wie man bisher allgemein angenommen hat, ziemlich nahe einerlei, sondern im Gegentheil sehr von einander abweichende Resultate gaben. Aus Dalton's Versuchen folgt nämlich in Wahrheit der Werth von $100\,\alpha = 0,3912$. Dieſs ist, sonderbar genug, schon im J. 1803 von Gilbert (dessen Annal. Bd. XIV S. 267) bemerkt, aber, wie es scheint, seitdem ganz vergessen worden.

Als ich vor einiger Zeit eine geschichtliche Notiz über die älteren und neueren Untersuchungen der Luftausdehnung zusammentrug, und zu dem Ende unter andern Schriften auch alle, in Gilbert's Annalen vorhandenen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Aufsätze durchging, fand ich, dafs schon Gilbert die oben angeführte Bemerkung gemacht, obgleich einen etwas anderen Werth, nämlich 0,393 bekommen hatte. Die Sache verhält sich nämlich ganz einfach so. In der aus den *Memoirs of the Manchester Society* übersetzten Abhandlung von Dalton (Gilbert's Ann. Bd. XII S. 313) heifst es: *Ich habe wiederholt gefunden, dafs* 1000 *Theile atmosphärischer Luft bei dem gewöhnlichen Luftdruck im Manometer von* 55° F. *Wärme, bis auf* 212° *F. erhitzt, sich zu einem Volum von* 1321 *Theilen ausdehnen, welches, wenn man für die Glasausdehnung noch* 4 *Theile hinzurechnet, eine Dilatation von* 325 *Theilen bei einer Erwärmung von* 157° *der Fahrenheitschen Skale giebt.*

Hier ist also offenbar das Volum bei 55° F. oder +12°,78 C. als Einheit angenommen. Nimmt man aber das Luftvolum bei 0° zur Einheit, und setzt die Ausdehnung zwischen 0° und $100° = 100\,\alpha$, so geben die Dalton'schen Versuche:

$$1 + 12{,}78\,\alpha : 1 + 100\,\alpha = 1000 : 1325,$$

woraus $100\,\alpha = 0{,}3912$. Diefs ist also das wahre Resultat der Dalton'schen Untersuchung. Dafs Dalton selbst den Irrthum in seiner Rechnung übersehen hat, erhellt aus seinem *New System of chemical Philosophy*, übersetzt von Wolff, Berlin 1812, Bd. I S. 24, wo es heifst: *Das Volumen* (der Luft) *ist nach* Gay-Lussac's *und meinen eignen Versuchen bei* 32° *zu* 1000 *und bei* 212° *zu* 1376 *angenommen.*

IX. *Ueber das Gesetz der Abnahme der strahlenden Wärme mit der Entfernung von der Wärmequelle; von Hrn. Melloni.*

(*Biblioth. univers. N. S. T. XIII p.* 371.)

Die Fortpflanzung der Wärme im strahlenden Zustande ist der des Lichts so ähnlich, dafs die Physiker keinen Anstand genommen haben, für Wärme und Licht, was die Intensitäts-Abnahme mit der Entfernung vom Ursprungsort betrifft, ein und dasselbe Gesetz anzunehmen, nämlich, dafs die Intensität der Wärme, wie die des Lichts, sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernungen verhalte. In der That scheint diefs Gesetz eine nothwendige Folge aus der Natur der Actionen zu seyn, die, von Einem Punkte aus nach allen Seiten ausgehend, nach geraden Richtungen wirken; allein da es die Grundlage für die Theorie der strahlenden Wärme ausmacht, so wird der experimentelle Beweis desselben ein Gegenstand von hoher Wichtigkeit.

In Leslie's Werk: *An experimental inquiry into the nature and propagation of heat* findet man mehre Versuche über diesen Gegenstand; allein weit entfernt, das eben genannte Gesetz zu bestätigen, führen sie, nach dem Verfasser, zu der unerwarteten Folgerung, dafs die Intensität der Wärme sich umgekehrt beinahe wie der einfache Abstand von der Quelle verhalte. Ich meinerseits habe einige Versuche dieser Art gemacht, aus denen ziemlich scharf das Gesetz des Quadrats der Entfernungen hervorzugehen schien [1]). Woher aber mag wohl diese Verschiedenheit zwischen meinen und des berühmten englischen Physikers Resultaten herrühren? Ist

1) *Volum XIII* der letzten Reihe der *Mémoires de l'academie des Sciences de l'Institut de France, p.* 572.

das Gesetz der Quadrate wirklich das Gesetz der Natur? Giebt es ein schnelles und leichtes Mittel diefs zu erreichen, so dafs man diefs Gesetz in Vorlesungen nachweisen kann? Das sind die Fragen, die ich in diesem Aufsatz zu beantworten suchen werde.

Bei allen Versuchen über den in Frage stehenden Gegenstand wendet Leslie beständig einen Hohlspiegel an, bald einen von Metall, bald von Glas. Die Wärmequellen sind ein Gefäfs voll heifsen Wassers oder ein Becken mit Kohlen, die durch den ununterbrochenen Luftstrom eines doppelten Blasebalgs beständig im Glühen erhalten werden. Die Strahlen fallen auf den Spiegel, werden reflectirt und verdichtet im Brennpunkt auf eine der Kugeln eines Differentialthermometers, dessen Arme senkrecht gegen die Axe der Strahlung weit auseinander stehen, so dafs die andere Kugel sich ganz zur Seite befindet, fast aufserhalb des kegelförmigen Raums, beschrieben von einer Linie, welche zugleich den Umfang des heifsen Körpers und den des Spiegels berührte, und auf beiden herumgeführt wurde. Indefs ist die Reflexion keineswegs vollständig. Ein mehr oder weniger starker Antheil der strahlenden Wärme wird vom Spiegel absorbirt, so dafs dieser sich während der Versuche erhitzt und die erlangte Wärme nach allen Richtungen fortstrahlt. Man begreift leicht, dafs bei der eben beschriebenen Vorrichtung blofs die im Brennpunkt befindliche Kugel eine merkbare Menge dieser Erhitzungs-Wärme empfängt; die andere ist wegen ihrer grofsen Excentricität gleichsam geschützt gegen dieselbe.

Die Wirkung auf die Kugel im Brennpunkt besteht demnach aus zwei wohl unterschiedenen Theilen: aus der Wärme-Wirkung der Reflexion und aus der von der Erhitzung des Spiegels herstammenden.

Bliebe der Brennpunkt, während man die Lage der Wärmequelle ändert, unverrückt, wie diefs bei grofsen Entfernungen der Fall ist, so würden diese beiden Wärme-

Portionen offenbar dieselbe Veränderung bei allen Vergleichungsversuchen erleiden; denn die Erwärmung des Spiegels und die Anzahl der von demselben reflectirten Strahlen sind beide dem Quadrat der Entfernungen umgekehrt proportional. Das wahre Wärmegesetz scheint also durch diese Beobachtungsweise nicht abgeändert zu werden.

Allein bei den Umständen, unter denen Leslie arbeitete, ist der Vorgang ein ganz anderer. In der That war die Entfernung der Wärmequelle nicht sehr grofs gegen den Krümmungshalbmesser des Reflectors und nähert oder entfernt sich der Brennpunkt in Bezug auf den Spiegel bei jeder Versuchs-Reihe um eine sehr bedeutende Gröfse [1]). Nach katoptrischen Grundsätzen verändert sich aber die Brennweite umgekehrt wie der Abstand der Quelle, mithin war bei den Versuchen von Leslie die Wirkung der Erhitzung des Spiegels, bezogen auf die entsprechende Menge reflectirter Wärme, desto gröfser als die Wärmequelle ferner stand, und das Gesetz der Wärme-Abnahme mufste nothwendig scheinbar weit rascher seyn, als im Fall das Thermometer blofs den Eindruck der reflectirten Strahlen empfangen hätte.

Diese Ansicht, welche die von Leslie gegen das Gesetz der Quadrate erhobenen Einwürfe zu vernichten strebt, scheint mir vollständig bestätigt zu werden durch folgenden Versuch desselben Physikers, welcher, nach ihm, den überzeugendsten Beweis von der grofsen Verschiedenheit zwischen dem Abnahme-Gesetz der Wärme und des Lichtes ausmachen würde. Statt des Differentialthermometers nimmt Leslie sein *Photometer* und bringt es successiv in die Stellungen, worin die Brennpunkt-Kugel sich befand, als die Wärmequelle aus einem, dem Spiegel mehr oder weniger genäherten Koh-

1) Leslie, *An exp. inq. into the nature and propagat. of heat. Exp.* 15 *et* 16.

lenfeuer bestand. Er bekam alsdann Resultate, die sehr nahe dem Quadraten der Entfernungen umgekehrt proportional waren [1]).

Allein der von Leslie erdachte angebliche *Lichtmesser* giebt wirklich nur Anzeigen unter dem Einfluſs von Wärmestrahlen, welche die Fähigkeit der unmittelbaren Fortpflanzung durch gewöhnliches Glas besitzen, ohne darin irgend eine Absorption zu erleiden. Er besteht bekanntlich aus einem Differentialthermometer mit sehr dicht zusammenstehenden Armen, die eine durchsichtige und eine von schwarzem Glase oder Email gemachte Kugel tragen. Alle Arten Wärmestrahlen, welche die durchsichtige Kugel unmittelbar durchdringen können, werden nur durch die geschwärzte Kugel absorbirt, dehnen die darin enthaltene Luft aus, und drükken die in dem Verbindungsrohr beider Kugeln enthaltene Flüssigkeit herab. Die andern Wärmesorten erleiden eine gleiche Absorption durch die beiden Hüllen, und lassen, da sie die Elasticität der eingeschlossenen Luft im gleichen Grade erhöhen, die Flüssigkeit in Ruhe.

Bei dem erwähnten Versuch waren die photometrischen Kugeln beide in den Brennpunkt gestellt. Die Wirkung der Erhitzung des Spiegels äuſserte sich also auf beide gleich stark; allein diese Wärme-Art ist gar nicht durchgänglich für die Glashüllen; *sie konnte mithin nicht auf's Instrument einwirken.* Was die reflectirte Wärme betrifft, so verhält sich ein Theil derselben eben so wie die vom Spiegel selbst ausgestrahlte, und macht die Wirkung dieser durch die Gleichheit der von beiden Hüllen hervorgebrachte Absorption ganz unmerklich. Der Rest durchdringt die durchsichtige Kugel ungehindert, wird auf der andern aufgefangen und bewirkt die beobachteten Effecte.

Somit sagt Leslie's Versuch über das Licht nichts, und beweist entscheidend, daſs, wenn der zweiarmige

1) *An Exper. inquir. etc. Exp.* 16.

thermoskopische Apparat nicht von der Erhitzung des Spiegels afficirt wird, das Gesetz der Quadrate für gewisse Wärmestrahlen gültig ist; denn, ich wiederhole, das Photometer bewegt sich vermöge der bloſsen Wärmewirkung, und, wenn man mit dem Verfasser annimmt, daſs sein Instrument die Intensität des Lichtes messe, so macht man eine reine Hypothese, deren Richtigkeit nichts verbürgt. Noch mehr, ich behaupte: man kann gegenwärtig mit der gröſsten Evidenz erweisen, daſs diese Hypothese ganz unzulässig ist.

In der That, stecke man die beiden Kugeln des Photometers durch ein Loch in der Seitenwand eines horizontalen Rohrs, daſs so weit ist, daſs es beide im Sinne ihres gemeinschaftlichen Durchschnitts in der Quere enthalten kann; dann verschlieſse man das eine Ende und das Seitenloch der Röhre, damit das Licht nur durch das offen gelassene Ende eintreten kann; hierauf drehe man das Rohr gegen die durch Linsen und Reflectoren möglichst intensiv gemachte Strahlung von Licht und Wärme einer Lampe mit doppeltem Luftstrom, und stelle vor die Oeffnung bald die Combination einer Wasserschicht mit grünen, sehr klaren, aber für rothe Strahlen undurchdringlichen Gläsern, bald eine dünne Scheibe von schwarzem, ganz undurchsichtigen Glase. Im ersten Fall bleibt das Photometer, trotz der bedeutenden Stärke des seine Kugeln treffenden Lichts, auf dem Nullpunkt seiner Skale stehen; im zweiten Fall dagegen durchwandert es mehre Grade, ohne daſs ein einziger Lichtstrahl in das Innere des Rohrs eindringt. Ein Instrument aber, das unter gewissen Umständen unempfindlich ist für die Einwirkung der Helligkeit und dagegen im Dunkeln sich bewegt, kann offenbar kein Lichtmesser seyn.

Leslie war unbekannt mit den Eigenschaften des Wärmedurchgangs, aus denen ich diesen sonderbaren Versuch abgeleitet habe. Es gab indeſs zu seiner Zeit schon andere, ihm wohlbekannte Thatsachen, die, meiner

ner Ansicht nach, hinreichten zu beweisen, dafs sein thermoskopischer Apparat zur Messung der Lichtintensitäten nicht anwendbar sey. Um nur ein Beispiel davon zu geben, brauche ich nur zu sagen, dafs Leslie mittelst seines Photometers das Leuchtvermögen einer Lichtflamme und einer glühenden Kohle in dem Verhältnifs 3 : 8 gefunden hat, so dafs also nach diesen Messungen die Lichtflamme fast drei Mal weniger Licht geben würde, als ein Stück glühender Kohle von gleichen Dimensionen. Wahrlich es gehört ein starker Glaube an die Angaben des Photometers dazu, um solche Resultate annehmbar zu finden!

Allein Leslie folgte blindlings seinen theoretischen Ideen; er glaubte alle Wärme-Erscheinungen seyen durch die Annahme erklärlich, dafs die Wärme aus einer Verbindung des *Lichtfluidums* mit der wägbaren Materie bestehe. Nach ihm geschieht die Fortpflanzung der dunkeln strahlenden Wärme mittelst einer Reihe Wellen, welche die Schwingungen des heifsen Körpers in der Luft erzeugen; die Wärme-Molecüle gehen successiv von einer Luftwelle zur andern, und werden mit der Schnelligkeit des Schalls in distanz durchgelassen. Angekommen auf der Oberfläche fester oder flüssiger Körper, werden sie absorbirt und von Schicht zu Schicht fortgepflanzt. Die unmittelbare Fortpflanzung kann nur in dem Falle stattfinden, wo die Wärme ihren *freien Zustand* von Licht behält. Das Differentialthermometer mit dunkler und durchsichtiger Kugel kann hienach also nur durch die Einwirkung leuchtender Strahlen in Gang versetzt werden. Es ist ein wahres Photometer, ein köstliches Instrument für die Wissenschaft; denn das Gesichtsorgan, das für die geringste Lichtmenge so ungeheuer empfindlich ist, verliert die Eigenschaft, Verhältnisse von Lichtintensitäten abzuschätzen, beim Vergleiche von Strahlen verschiedener Farben ganz und gar. Diese Theorie war verführerisch, der photometrische Ap-

parat ganz bequem, . . .; a ein unglücklicherweise pflanzt sich die dunkle strahlende Wärme durch das Vacuum fort, und durchdringt, wie das Licht, verschiedene feste und flüssige Körper unmittelbar.

Kehren wir indefs zu unserm Gegenstand zurück. Leslies photometrische Versuche zeigen, dafs diejenigen Wärmestrahlen, welche fähig sind, klares Glas unmittelbar zu durchdringen, eine Intensität besitzen, die sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernungen verändert; es würde daher schon kaum wahrscheinlich seyn, dafs die andern Wärme-Sorten nach einem ganz verschiedenen Gesetze wirken sollten. Nichts destoweniger ist die Beimischung des Lichts zu der Wärme-Art, mit welcher Leslie operirte, ein unnützes Element, dessen Fortschaffung gut ist, um so mehr, als das Resultat in Widerspruch steht mit dem Gesetz der Abnahme proportional den einfachen Entfernungen, welches Leslie früher gefunden, bei Messung der gemischten Wirkung aller der Wärmestrahlen, die ein Kohlenfeuer oder ein Gefäfs voll heifsen Wassers aussendet. Allein wiewohl die von schwarzen opaken Gläsern ausfahrende Wärme auf das Photometer einwirkt, so ist doch diese Wirkung zu schwach, um mit Erfolg bei dem Leslie'schen Apparate angewandt werden zu können. Zwar könnte man sie mittelst des Thermomultiplicators sehr deutlich messen; allein man würde dann in den Uebelstand verfallen, dafs der Versuch zu fein und schwierig würde, um in Gegenwart vieler Personen wiederholt werden zu können. Eben so kann die Methode, deren ich mich bediente, wegen der dazu erforderlichen Vorsichtsmafsregeln und wegen der Kleinheit des Abstandes, in welchem die galvanometrischen Ablenkungen sichtbar sind, nicht vor einem zahlreichen Kreise von Zuhörern ausführbar seyn. Ueberdiefs haben alle diese Verfahrungsweisen den grofsen Fehler, viel Zeit zu erfordern. Der folgende, sehr einfache und nicht kostspielige Apparat

scheint mir alle nothwendigen Bedingungen in sich zu vereinen, um das Gesetz der Quadrate in einer Vorlesung zu erweisen.

Ein gewöhnliches Differentialthermometer von etwas großen Dimensionen habe in der Mitte einen Schirm, damit die Wärmewirkung, welche auf eine der flüssigen Massen wirkt, nicht zugleich auf die andere einwirke. *A* und *B* heiße man die beiden Kugeln oder Behälter, welche die beiden abgesperrten Portionen atmosphärischer Luft enthalten. Das Instrument sey dergestalt auf einem Fuße befestigt, daß es um eine, von beiden senkrechten Armen genau gleich weite verticale Axe gedreht werden kann.

Man nehme nun zwei kubische Gefäße von Metall, eins doppelt so groß von Dimension als das andere, z. B. eins von 5 und das andere von 10 Zoll in Seite. Auf jede Seite des Differentialthermometers stelle man eins dieser Gefäße, und zwar so, daß sie mit ihrer Mitte sich in der Höhe der thermometrischen Kugeln befinden, und in Abständen, die ihren Größen proportional sind; d. h. wenn das 5zöllige Gefäß z. B. einen Fuß vom Behälter *A* entfernt ist, stehe das 10zöllige zwei Fuß vom Behälter *B* ab.

Nun denke man sich beide Gefäße mit Wasser gefüllt, und dieß siedend erhalten durch daruntergestellte kleine Lampen, vor denen die thermometrischen Behälter mittelst zwei- oder dreifacher Metallschirme vollkommen geschützt sind. Wenn man die beiden, gegen die Behälter gekehrten Seitenwände der Gefäße mit Kienruß überzogen hat, so wird von jeder geschwärzten Wand eine reichliche Wärmestrahlung ausgehen und bloß auf den ihr zugekehrten Behälter wirken, weil der andere durch den dazwischen gestellten Schirm geschützt ist. Die gegen den Behälter *B* strahlende Wärmemenge wird vier Mal so groß seyn als die auf den Behälter *A* fallende; denn die beiden Flächen, deren Punkte sämmt-

lich eine gleiche und constante Temperatur besitzen, stehen unter einander im Verhältnifs der Quadrate ihrer Dimensionen; allein das 10zöllige Gefäfs ist doppelt so entfernt als das 5zöllige. Wenn nun das Quadrat-Gesetz wirklich stattfindet, so mufs die Wirkung von *B* blofs durch die Verschiedenheit der Entfernung vier Mal schwächer seyn, als die Wirkung von *A*. Mithin wird in dieser Hypothese die Verstärkung, welche Folge der gröfseren Fläche ist, genau compensirt durch die Schwächung, welche die gröfsere Entfernung bewirkt, und da die zum Behälter *B* gelangende Wärmemenge genau der auf den Behälter *A* fallenden gleich ist, so wird die Flüssigkeitssäule ganz unbeweglich bleiben, wie man es bei Anstellung des Versuches wirklich beobachtet. Fängt man dagegen eine der Wärmestrahlungen auf, so sieht man sogleich den flüssigen Zeiger des Instruments sie in Gang setzen und eine bedeutende Strecke seiner Skale durchlaufen.

Es ist überflüssig zu bemerken, dafs, wenn die beiden Kugeln des Differentialthermometers nicht ganz gleich sind, sich eine kleine Bewegung des Zeigers einstellt, selbst wenn eine der Wärmestrahlungen nicht aufgefangen ist. Um indefs zu zeigen, dafs diese Störung blofs von einem geringen Unterschiede in der Beschaffenheit beider thermoskopischen Behälter herrührt, und die Verschiedenartigkeit der entsprechenden Strahlungen keinen Theil daran hat, braucht man nur das Differentialthermometer um seine verticale Axe zu drehen, so dafs die Kugeln ihre Orte gegen einander vertauschen. Man sieht dann die flüssige Säule zurückweichen, ihre ursprüngliche Stellung erreichen, und darüber hinausgehen um eine Strecke, welche der bei der früheren Anordnung der Kugeln genau gleich ist. Wäre eine der beiden Strahlungen stärker als die andere, so würde die Bewegung immer auf Seite der nämlichen Wärmequelle stattfinden;

allein sie nimmt, bei Vertauschung der Kugeln, eine entgegengesetzte Richtung, ohne ihre Gröſse zu ändern; dieſs rührt also offenbar von einem bloſsen Unterschied in der Empfindlichkeit beider thermoskopischen Kugeln her, und, sind die beiden Strahlungen einander gleich, so folgt nothwendig, daſs ihre Stärke sich umgekehrt wie das Quadrat der Entfernung verhalte.

Die vollkommene Gleichheit der successiven Wirkungen auf eine und dieselbe Seite des Thermometers bei dem Umdrehungs-Versuch entspringt daraus, daſs, ungeachtet der Ungleichheit der durchlaufenen Entfernungen, die Wärmestrahlen in beiden Fällen mit identischen Richtungen auf jeden Punkt der Oberfläche des gegen die Wärmequelle gerichteten Behälters einfallen. Diese Identität findet nicht mehr statt, wenn man das Gesetz der Wärme-Abnahme dadurch nachweisen will, daſs man eine und dieselbe Wärmequelle folgeweise in verschiedene Abstände von einem Thermoskope bringt, oder von einem Differentialthermometer, dessen eine Kugel durch einen Schirm geschützt ist. Dieſs ist ohne Zweifel eine der Hauptursachen, welche die Auffindung vergleichbarer Resultate verhindert haben, denn Versuche dieser Art fehlen gänzlich. Die Physiker, die ein solches Verfahren als leichtes Mittel zur Nachweisung des Quadrat-Gesetzes angegeben haben, hatten wahrscheinlich nur zur Absicht, die Belehrung ihrer Schüler durch eine Hypothese zu erleichtern.

Leslie hat einige Versuche mit Wärmequellen von Dimensionen proportional den Entfernungen angestellt, mittelst des nach ihm benannten Apparats, welcher, wie erwähnt, aus einem Hohlspiegel besteht, in dessen Brennpunkt sich eine der Kugeln des Differentialthermometers befindet. Allein statt das Gesetz der umgekehrten Quadrate der Entfernungen daraus abzuleiten, gelangt er zu dem Schluſs, daſs die Wärme, bei Reflexion von sphä-

rischen Hohlspiegeln, in deren Brennpunkten eine eigenthümliche, von der des Lichts sehr verschiedene Aberration erleide [1]).

X. *Beiträge zur chemischen Analyse;* *von C. Brunner.*

1) Aufschliefsung kieselerdehaltiger Verbindungen mit Fluorwasserstoffsäure.

Der Grund, warum bis jetzt immer noch so selten von dieser zuerst von Berzelius angegebenen Zerlegungsweise Gebrauch gemacht wird, liegt ohne Zweifel in dem Umstande, dafs zu der Bereitung der reinen Fluorwasserstoffsäure eine Platinretorte gehört, womit die wenigsten Chemiker versehen seyn mögen. Ich habe diesem Mangel dadurch abzuhelfen gesucht, dafs ich das zu zerlegende Silicat in eine Atmosphäre von Fluorwasserstoffgas bringe, welches zu diesem Ende in einem Gefäfse von Blei bereitet wird. Fig. 1 Taf. II zeigt dieses kleinere Gefäfs. Sein Durchmesser beträgt ungefähr 6 Zoll, woraus zugleich die übrigen Dimensionen zu entnehmen sind. Auf einem in der Mitte des Gefäfses aufgestellten bleiernen cylindrischen Fufse ruht eine möglichst flache Platinschale, auf welcher das zu zerlegende Silicat im fein zerriebenen Zustande, mit Wasser befeuchtet, ausgebreitet ist. Den Boden des Bleigefäfses bedeckt etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Zoll hoch ein breiartiges Gemenge aus Flufsspath und gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Ein flacher kleiner Deckel, mit einem hölzernen Griff zum Abheben versehen, bedeckt den Apparat. So vorgerichtet, bringt man denselben in gelinde Wärme, entweder auf ein Sandbad, oder über ein sehr gelindes Kohlen-

1) *An exp. inquir. etc. Exp.* 17 *et* 18.

feuer, oder selbst über eine kleine Oellampe. Durch die sich entwickelnden Dämpfe wird eine Probe von 1½ bis 2 Grammen eines Silicats meistens in Zeit von 1 bis 2 Stunden vollkommen zersetzt. Während dieser Zeit mufs das Pulver etwa zwei Mal mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet werden. Ist es anfangs gehörig ausgebreitet worden, so ist ein Umrühren kaum nothwendig. Nach Beendigung der Operation übergiefst man das Pulver mit concentrirter Schwefelsäure, die man tropfenweise zugiefst, so lange Kiesel-Fluorwasserstoffdämpfe entweichen, wobei zugleich mit einer Weingeistlampe etwas erwärmt wird, und treibt zuletzt die überschüssige Schwefelsäure durch fortgesetzte Erhitzung und Abdampfen zum Trocknen aus. Der trockne Rückstand wird, nach Befeuchten mit etwas Salzsäure, mit Wasser gekocht, und auf die angemessene Weise weiter behandelt.

Dafs sämmtliche Operationen mit dem beschriebenen Apparate im Freien, oder unter einem sehr gut ziehenden Schornstein vorzunehmen sind, bedarf kaum erinnert zu werden.

Vorzüglich bequem ist diese Methode zur Aufsuchung alkalischer Bestandtheile.

2) Zerlegung oxydirter Verbindungen von Antimon und Blei.

Bei einigen Versuchen über Zerlegung und Bereitung der im Handel unter dem Namen von *Neapelgelb* vorkommenden Malerfarben fand ich die gröfsten Schwierigkeiten, diese Verbindungen aufzulösen. Auf die meisten Proben äufserten die Säuren keine oder nur sehr unvollkommene Einwirkung. Auch Glühen mit Alkalien führte nicht zum Ziele. Ich gerieth auf den Gedanken, dieselben in Schwefelverbindungen zu verwandeln, die sich vielleicht leichter zerlegen liefsen, was mir auf folgende Art vollkommen gelang. Ungefähr 2 Grammen der zu untersuchenden Verbindung werden mit 5 Grm.

Schwefel und 10 Grm. kurz vorher geglühten kohlensauren Kalis genau gemengt und in einem gläsernen Kolben zum Schmelzen erhitzt. Sobald alles gleichförmig geflossen und die entstandene dunkelbraune Masse kalt geworden, füllt man den Kolben mit Wasser. Die nun entstehende Schwefelleberlösung enthält alles Antimon aufgelöst und als Rückstand bleibt Schwefelblei (PbS). Man trocknet es und berechnet daraus das Blei. Aus der Auflösung wird das Antimon als Schwefelantimon durch behutsames Sättigen mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure abgeschieden, der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, getrocknet, gewogen und eine hinlängliche Menge davon in einem Strome trocknen Wasserstoffgases zu Metall reducirt, ganz so wie es Rose (Analyt. Chemie, II, 231) beschreibt.

Nachdem nun auf diese Art die Menge der beiden Metalle bestimmt worden, bleibt noch der Oxydationsgrad des Antimons zu berechnen übrig. Zu diesem Ende verwandelt man die Menge des gefundenen Bleis durch Rechnung in Bleioxyd. Die erhaltene Zahl mit der Menge des Antimons zusammengelegt und von dem Gewichte der untersuchten Probe abgezogen, giebt die Menge des mit dem Antimon verbundenen Sauerstoffs an.

Man kann auch solche oxydirte Verbindungen von Antimon und Blei durch Erhitzen in einer Kugelröhre in einem trocknen Strome von Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandeln, und alsdann eine solche Verbindung zu weiterer Zerlegung in Salzsäure auflösen, oder aber sogleich in der Röhre selbst, nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff, in einem Strome von Chlorgas das Antimon abdestilliren; immer aber hält es schwer, die an der Röhre festsitzenden Schwefelmetalle vollständig aufzulösen oder zu zersetzen, weshalb die Behandlung mit Schwefelkalium vorzuziehen ist. Ohne Zweifel wird sich diese Zerlegungsmethode noch auf viele ähnliche Verbindungen anwenden lassen.

Versuche, die ich mit verschiedenen Proben jener Verbindung angestellt habe, gaben das Resultat, dafs die genannte Farbe, so wie sie im Handel vorkommt, gewöhnlich eine Verbindung von Bleioxyd mit Antimonsäure ist. Doch kam mir eine aus Paris bezogene Probe von ausgezeichneter Schönheit unter die Hände, die sich als ein Gemenge aus Bleiweifs und Schwefelcadmium zu erkennen gab.

3) Zerlegung von Verbindungen aus Kupfer und Arsenik.

Zur Trennung dieser Metalle schreibt Rose vor, die Auflösung beider mit Ammoniak zu versetzen, dann einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzuzufügen, und eine Zeit lang damit zu digeriren (Analyt. Chemie, II, 268). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit soll man alsdann durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure das Arsenik als Schwefelarsenik niederschlagen.

Bei Veranlassung einer Vergiftungsuntersuchung, wo Scheele'sches Grün vorkam, wollte ich mich dieser Methode bedienen, fand aber bald, dafs das auf diese Art abgetrennte Schwefelarsenik eine nicht unbedeutende Menge von Kupfer enthielt, obgleich das angewandte Hydrothion-Ammoniak vorher mit einem Antheil Schwefel geschüttelt worden war. Der Niederschlag, welcher mit Essigsäure erhalten wurde, hatte eine schmutzig-fleischrothe Farbe und zeigte sich kupferhaltig.

Nach einigen Versuchen gelang mir die Trennung dieser beiden Metalle auf folgende Art:

Aus ihrer gemeinschaftlichen Auflösung (z. B. in Salzsäure) fällt man sie vollständig durch Schwefelwasserstoffgas. Den mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag trocknet man auf einem gewogenen Filtrum und bestimmt sein Gewicht. Hierauf wird eine gewogene Probe desselben mit ihrem 4fachen Gewichte kohlensauren Kalis und dem 8fachen Gewichte

Salpeters genau gemengt, und in einem gläsernen Kolben zum Schmelzen erhitzt. Die dunkel blaugraue Salzmasse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen und damit eine Zeit lang gekocht. Es bleibt reines Kupferoxyd zurück, welches auf dem Filter gesammelt und auf die gewöhnliche Weise bestimmt wird. Aus der Auflösung kann nun das Arsenik nach einer der bekannten Methoden abgeschieden werden. Kürzer aber ist das Verfahren, nach Abscheidung des Kupferoxyds, aus der mit Salzsäure übersättigten wäſsrigen Lösung den Schwefel als Schwefelsäure durch Baryt niederzuschlagen, die gefundene Menge desselben mit dem aus dem Oxyd berechneten metallischen Kupfer zusammengelegt von dem anfänglich erhaltenen Schwefelniederschlage abzuziehen, wobei der Rest die Menge des Arseniks anzeigen wird.

4) Zur Elementaranalyse organischer Körper.

Wenige Gegenstände haben in der neuesten Zeit die Chemiker mehr beschäftigt als die Erforschung der Grundbestandtheile der organischen Substanzen. Es ist bekannt, welche Genauigkeit die Untersuchungen in diesem wichtigen Theile der Wissenschaft voraussetzen, damit aus denselben ein theoretisches Resultat abgeleitet werden könne. Gleichwohl scheinen Manche dieses nicht hinreichend zu würdigen, und liefern nicht selten Berechnungen, die, wenn wir sie mit den in Untersuchung genommenen Quantitäten vergleichen, weit über alles hinausreichen, was man bis jetzt in der mikrochemischen Kunst zu leisten im Stande war. Unter solchen Umständen muſs jeder Beitrag zu Vervollkommnung der Methode einigen Werth für die Wissenschaft haben.

Vor einigen Jahren theilte ich ein Verfahren mit, durch Verbrennen der organischen Substanz in Sauerstoffgas ihre Elementarzusammensetzung auszumitteln [1]). Es war dasselbe im Wesentlichen eine Modification des von

1) Diese Annalen, Bd. XXVI S. 508.

Prout erfundenen. Es wurde verschieden beurtheilt. Die bewährtesten Männer in diesem Fache schienen es mit einiger Einschränkung auf gewisse Fälle zu billigen. Nur einer verwarf. Hefs in St. Petersburg scheint der Einzige zu seyn, der sich dieses Verfahrens, und zwar mit gutem Erfolge, bedient, und es zugleich in einigen Theilen verbessert hat, wie ich durch mündliche Mittheilung von ihm erfahren.

Durch meine unlängst (Bd. XXXVIII S. 265, dieser Annalen) beschriebenen Verbrennungsversuche mit dem Aspirator wurde ich veranlafst, diesen Gegenstand wieder aufzunehmen, und die Substanz, statt in einem Strome von Sauerstoffgas, in einem solchen von atmosphärischer Luft zu verbrennen. Anfangs legte ich diesen Versuchen keinen besonderen Werth bei, und war vielmehr der Meinung, dafs durch diese Abänderung nichts Wesentliches gewonnen würde. Bald aber zeigte sich bei weiterer Ausbildung des in Anwendung gebrachten Apparates, dafs derselbe einen hohen Grad von Einfachheit und Sicherheit zu gewähren im Stande sey, und nach einer grofsen Reihe von Versuchen und Abänderungen glaube ich denselben auf einen solchen Punkt gebracht zu haben, dafs er für beinahe alle Fälle Anwendung finden mag. Die Methode könnte gleichsam als eine Verschmelzung der beiden bisher üblichen, nämlich derjenigen durch Verbrennung im Sauerstoffgas und derjenigen mit Kupferoxyd, betrachtet werden. Zur deutlichen Angabe des Verfahrens sehe ich mich genöthigt, sowohl den Apparat in allen seinen einzelnen Theilen zu beschreiben, als auch die Art der Ausführung des Versuches für die verschiedenen Fälle durchzugehen.

Der Apparat besteht aus folgenden Stücken:

1) *Der Apparat zur Reinigung der als Verbrennungsmittel dienenden atmosphärischen Luft.* (Fig. 2 Taf. II.)

Eine 10 bis 12 Zoll lange und ungefähr 1 Zoll

weite [1]) Glasröhre durch einen Korkstöpsel mit einer ungefähr $\frac{1}{3}$ Zoll weiten Röhre von gleicher Länge verbunden. Die erstere enthält, locker eingefüllt, ein Gemenge aus gelöschtem und mit ätzender Kalilösung leicht angefeuchtetem Kalke und Moos. Als letzteres dienen am besten ganze Pflänzchen von *Hypnum triquetrum*, durch welche, vermöge ihrer elastischen Beschaffenheit, der Kalk in den Röhren locker und stets dem Gase leicht durchdringlich erhalten wird. Die engere Röhre enthält geschmolzenes und in kleine Stücke zerschlagenes Chlorcalcium. An dem von der Kalkröhre entfernten Ende derselben ist sie mit einem kurzen Stücke einer angeschmolzenen Barometerröhre versehen, um mittelst eines Korkes bequem in den folgenden Theil des Apparates gepafst werden zu können. Die eingefüllten Substanzen können zu wenigstens sechs Verbrennungsversuchen mit Sicherheit dienen. Alsdann werden sie erneuert.

2) *Die Verbrennungs- oder Verdampfungsröhre.*

Diese ist nach Umständen von zweierlei Art:

a) Eine ganz gerade Glasröhre (Fig. 3 Taf. II) von ungefähr 4 Linien inneren Durchmesser, 9 bis 10 Zoll lang, und an dem einen Ende mit einem angeschmolzenen engen Röhrchen von ungefähr 2 Zoll Länge versehen. Dieses letztere ist $\frac{1}{2}$ Zoll weit von seinem Ende zu einem Kügelchen von der Gröfse einer Erbse ausgeblasen.

b) Eine ähnliche Röhre (Fig. 4 Taf. II), nur mit dem Unterschiede, dafs sie nahe an der Einmündung des engen Röhrchens zu einer 1 Zoll weiten Kugel ausgeblasen ist, welche mit einem Gemenge aus Kupferspähnen und Kupferoxyd gefüllt wird. Das Glas und die Dicke dieser Röhren müssen so gewählt werden, dafs sie beim Glühen auf ei-

1) Alle Maafse sind nach Pariser Maafs bestimmt.

ner Argand'schen Spirituslampe nicht zusammensinken.

3) *Die Röhre zur vollständigen Oxydation der Verbrennungsproducte.*

Diese besteht in einem gewöhnlichen Flintenlaufe (Fig. 5 Taf. II), von welchem der untere (dickere) Theil so weit abgeschnitten ist, dafs der Lauf ungefähr eine Länge von 25 Zoll behält. In diesem wird ein Gemenge von Kupferdrehspähnen und Kupferoxyd so eingefüllt, dafs es in der Mitte desselben ungefähr eine Länge von 16 Zoll einnimmt, so dafs der Flintenlauf an beiden Enden ungefähr 4 ½ Zoll lang leer bleibt. Man kann, wenn man es nöthig findet, dieses Gemenge durch leichte Pfropfen von Amianth zu beiden Seiten auf der ihm angewiesenen Stelle befestigen. An beiden Enden wird der Flintenlauf mit bleiernen Stöpseln geschlossen. Diese sind so abgedreht, dafs sie 1 Zoll lang genau in den Lauf hineinpassen, während der dickere Theil ½ Zoll weit aus demselben hervorragt, und im Durchmesser mit dem äufseren Durchmesser des Flintenlaufes gleich ist. Sie sind, wie es Fig. 6 Taf. II in natürlicher Gröfse zeigt, so durchbohrt, dafs der vordere Theil der Verbrennungsröhre (Fig. 3 und 4 Taf. II) bis an die kleine Erweiterung, und diese noch zur Hälfte hineingeschoben werden kann. Die luftdichte Verbindnng der Stöpsel mit dem Flintenlaufe und den eingesetzten Glasröhrchen geschieht durch einen Kitt, der aus gleichen Theilen Mennige und Bleiweifs mit Leinölfirnifs zu einem beliebigen Teig angeknetet besteht, und so aufgetragen wird, dafs er nicht sowohl in die Zwischenräume, als vielmehr über dieselben gelegt wird, wie es in der Figur durch die schwarzen Stellen angedeutet ist. Damit die Bleistöpsel und der Kitt von der Hitze nicht leiden, werden die Enden des Flintenlaufes, zunächst an den Stöpseln, mit 1 ½ Zoll breiten Streifen Löschpapier vier- bis sechsfach umwickelt. Diese Papierstreifen hängen mit einem Ende in

mit Wasser gefüllte eiserne Schälchen herunter, die sich unmittelbar unter den aus dem Ofen hervorragenden Theilen des Flintenlaufes befinden, so dafs durch das von ihnen beständig aufgesogene Wasser, selbst wenn es in dem Papier zum Kochen kommen sollte, die Temperatur der Stöpsel hinreichend niedrig erhalten wird.

Man könnte befürchten, das Eisen des Flintenlaufes möchte seines Kohlengehaltes wegen nachtheilig wirken und einige Unrichtigkeit in die Resultate bringen. Dieses kann jedoch höchstens für die ersten Verbrennungen, zu denen der Apparat dient, der Fall seyn; denn ist einmal die innere Oberfläche der Röhren oxydirt, so findet weiter keine Einwirkung statt. Anfangs wandte ich, durch diese Besorgnifs dazu veranlafst, eine Porcellanröhre an (bei welcher alsdann die Abkühlung an beiden Enden überflüssig ist), erhielt aber nachher mit dem Flintenlaufe vollkommen genaue Resultate.

Der Ofen, in welchem der Flintenlauf erhitzt wird, kann von Backsteinen gebaut, oder, wie ihn Liebig beschreibt, aus Eisenblech verfertigt werden.

4) *Die Absorptions-Apparate.*

a) *Die Chlorcalciumröhre*, Fig. 7 Taf. II. Sie wird mit dem engen Ansatze genau wie die Verbrennungsröhre in den Bleistöpsel am anderen Ende des Flintenlaufes eingesetzt. Die Kugel von ungefähr 1 Zoll Durchmesser, und die Röhren selbst sind mit Chlorcalciumstückchen angefüllt. Sollte man in einzelnen Fällen das erhaltene Wasser besonders auffangen wollen, um es zu untersuchen, so kann man die Kugel von Chlorcalcium leer lassen. Dabei ist aber zu erinnern, dafs alsdann das Wasser eine freilich sehr geringe Menge von Kohlensäure zurückhält, welches nicht geschieht, wenn es sogleich in das Chlorcalcium gelangt.

b) *Die Kalkröhre zur Aufnahme der Kohlensäure*,

Fig. 8 Taf. II. Der weitere Raum derselben (*a*) hat 4 Zoll Länge und ungefähr 1 Zoll inneren Durchmesser, der engere (*b*) ist ungefähr 4 Linien weit und 7 Zoll lang. Ersterer ist mit einem Gemenge aus ätzendem, mit Kali angefeuchtetem Kalk und Moos, wie der Luftreinigungsapparat, Fig. 2, letzterer mit Chlorcalcium angefüllt, alles durch ein wenig Baumwolle zu beiden Seiten und bei *c* festgehalten.

Beide Röhren, *a* und *b*, werden mittelst eines durchbohrten und mit einer engen Glasröhre ausgefütterten Korkes (*d*) luftdicht verbunden.

5) *Der Aspirator.*

Seine Einrichtung ist genau die Bd. XXXVIII S. 265 beschriebene. Damit der Gang der Operation und die Stärke des Luftzuges beurtheilt werden könne, steht zwischen ihm und der Kalkröhre eine kleine Wulfsche Flasche (Fig. 9 Taf. II), die eine Mischung aus gleichen Theilen gesättigtem Kalkwasser und reinem Wasser enthält. Diese Flasche hat zwei Zwecke. Sie giebt zu erkennen, ob vielleicht ein Antheil Kohlensäure der Absorption entgangen, da in diesem Falle das Kalkwasser sich trüben würde. Zugleich gewährt sie ein bequemes Mittel, den Luftstrom zu reguliren. Bei den angegebenen Dimensionen und bei einem inneren Durchmesser der in das Kalkwasser eintauchenden Gasröhre von $1\frac{1}{2}$ Linien kann man ohne Nachtheil drei Gasblasen in der Secunde durch das Kalkwasser aufsteigen lassen, welches durch die zweckmäfsige Stellung des Hahns am Aspirator leicht erreicht wird. Dafs das Kalkwasser mit reinem Wasser verdünnt wird, hat den Zweck, zu verhüten, dafs nicht durch Verdunstung des Wassers in dem Kalkwasser eine Trübung entsteht. Man wird zwar gewöhnlich finden, dafs nach einiger Zeit eine Spur von Trübung entsteht. Diese hat aber ihren Grund in der zu Anfang mit eingeschlossenen atmosphärischen Luft, wo-

von man sich dadurch überzeugen kann, dafs man eine Flasche zur Hälfte mit Kalkwasser füllt, und dieses nach Verschliefsen derselben mit der darüber befindlichen Luft schüttelt. Eine solche Trübung ist sehr leicht von einer, durch unvollkommene Absorption der Kohlensäure in der Kalkröhre entstehenden zu unterscheiden, und nimmt nach kurzer Zeit nicht mehr zu.

Endlich stellt Fig. 10 Taf. II den Apparat (noch mehr verkleinert) in seiner ganzen Ausdehnung dar. Damit derselbe nicht zu viel Raum einnehme, kann er an einigen Stellen, wie es das Local gestattet, winkelartig gebogen seyn, wie es z. B. Fig. 11 Taf. II im Grundrifs zeigt, in welcher letzteren Gestalt alle Theile, mit Ausnahme des Aspirators, auf einem Tisch von mäfsiger Gröfse, oder auf einem gemauerten Raum unter dem Schornstein aufgestellt werden können.

Die Ausführung der Analyse selbst wird am besten durch Beschreibung derselben an einigen Beispielen mit verschiedenartigen Substanzen deutlich gemacht werden, wobei die immer vorangehenden Vorbereitungen des Austrocknens, Abwägens u. s. w. als bereits beseitigt vorausgesetzt werden.

Um nun zuerst die in dem Kupferoxyd möglicherweise enthaltene Feuchtigkeit und Kohlensäure zu entfernen, bringt man den Flintenlauf zum Glühen, verbindet das eine Ende desselben (ohne Absorptionsröhren) mit dem Aspirator, das andere mit dem Luftreinigungs-Apparate, Fig. 2 Taf. II, und läfst eine Zeit lang trockne Luft hindurchstreichen. Hierauf setzt man die Absorptionsröhren und die Verbrennungsröhren ein, und beginnt die eigentliche Analyse. Es liegt in der Natur der Sache, dafs, nach Mafsgabe des Verhaltens der verschiedenen Substanzen bei der Verbrennung, so wie besonders ihres Aggregatzustandes, ihrer Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit u. s. w., die Behandlung einige Verschiedenheiten darbieten mufs, daher ich auch die Operation, mit Rück-

sicht auf Substanzen aus sehr verschiedenen Classen beschreiben will.

1) *Feste Körper, ohne unorganische Beimischung,* Zucker, Gummi, Stärkemehl u. s. w.

Diese werden am besten in Pulverform genommen; doch können auch ohne Nachtheil Krystalle, gröbliche Stücke (wie z. B. Holzspähne u. dergl.), behandelt werden. Man bringt eine genau gewogene Menge des Körpers in die Verbrennungsröhre, Fig. 4 Taf. II, nachdem kurz zuvor das Kupferoxyd in der Kugel derselben ausgeglüht worden, und zwar so, dafs sie beinahe die ganze Länge der Röhre, gleichmäfsig ausgebreitet, einnimmt, etwa von *a* bis *b*, und zu beiden Seiten durch etwas Amianth festgehalten wird. So eingerichtet, wird die Verbrennungsröhre auf die beschriebene Art in den Bleistöpsel eingesetzt, und durch eine Argand'sche Weingeistlampe das Kupferoxyd in der Kugel zum anfangenden Glühen erhitzt. Hierauf wird der Luftstrom vorsichtig angelassen, und mit einer zweiten Lampe der der Kugel zunächst liegende Theil des zu verbrennenden Körpers erhitzt, bis derselbe verkohlt und endlich vollständig verbrannt ist. Alsdann rückt man langsam mit der Lampe weiter, so dafs ein neuer Antheil der Substanz zum Verbrennen kommt, und so wird immer langsam fortschreitend fortgefahren, dafs die ganze Länge in $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ Stunden durchgegangen wird, während welcher Zeit die erste Lampe immer unter der Kugel mit Kupferoxyd stehen bleibt und dieses im schwachen Glühen erhält.

Manche Substanzen verbrennen dabei sogleich vollständig, und die Röhre wird an den erhitzten Stellen sogleich rein; andere entwickeln bei der Einwirkung der Hitze empyreumatische Producte, die sich in der Röhre nach *b* zu begeben und sich als ein brauner Anflug ansetzen. Man bekümmert sich einstweilen nicht weiter

1) Die Beschreibung dieser Lampen folgt unten.

um dieselben, und fährt mit der Erhitzung fort, bis man zu Ende der Verbrennungsröhre gekommen ist. Alsdann fährt man, langsam fortschreitend, mit der Lampe nach *b* zurück, so dafs man dieselbe nicht eher weiter schiebt, als bis die Röhre ganz klar geworden. Bei manchen Substanzen ist es eine Abkürzung, die Röhre vor diesem Rückwege eine halbe Wendung um ihre Axe machen zu lassen, so dafs der obere Theil, an welchen sich jene empyreumatischen Producte vorzüglich ansetzen, nun den Boden bildet. Bei dieser Operation werden nun diese Producte, so wie das noch sitzen gebliebene Wasser vollständig aus der Röhre entfernt, und erstere bei ihrem Durchgehen durch die Kugel mit Kupferoxyd vollständig in Gase verwandelt, welche nun nach dem Flintenlauf gelangen, um daselbst vollständig oxydirt zu werden. Bei einigen Substanzen könnte zwar die Kugel mit Kupferoxyd weggelassen werden, doch würden die meisten bei blofser Verbrennung durch die atmosphärische Luft immer noch unvollkommene Verbrennungsproducte liefern, welche nicht mit Sicherheit bis in den Theil des Flintenlaufes geführt werden könnten, der das Kupferoxyd enthält. Bei Anwendung jener Kugel mit Kupferoxyd wird man in dem Röhrchen, welches die Verbrennungsproducte in den Bleistöpsel führt, niemals empyreumatische Anflüge erhalten. Bei solchen Substanzen, welche leicht verbrennen und sich nicht viel aufblähen, kann man auch umgekehrt bei *a* die Verbrennung beginnen und sogleich alle Verbrennungsproducte nach dem Flintenlaufe hin treiben, in welchem Falle man nicht zwei Mal mit der Lampe den Weg zu machen hat.

Ein wesentlicher Umstand ist es, dafs während der ganzen Verbrennung der Flintenlauf in guter Rothglühhitze erhalten werde. Geschieht dieses nicht, so erhält man zu wenig Kohlensäure.

Nach vollendeter Verbrennung läfst man noch etwa

5 bis 10 Minuten lang Luft durch den Apparat streichen, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die Absorptionsapparate zu führen, und zugleich das etwa reducirte Kupfer wieder zu oxydiren und für einen folgenden Versuch tauglich zu machen, der unmittelbar darauf vorgenommen werden kann. Das Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd kann zu vielen Versuchen unverändert dienen, da der etwa reducirte Antheil des letzteren theils während der Verbrennung selbst, theils beim Austreiben der Gase am Schlusse jeder Operation wieder oxydirt wird. Doch ist es gut es zuweilen herauszunehmen, und wenn es etwas zusammengebacken seyn sollte, wieder aufzulockern.

Die beiden Absorptionsröhren werden vor dem Versuche einzeln tarirt, und mit ihnen zugleich ein Gewichtstück, welches die muthmafslich zu erhaltende Menge von Wasser und Kohlensäure etwas übertrifft. Die Taren (auf der andern Wagschale) bestehen in einem kleinen Schälchen von Blech, in welches die nöthige Menge kleiner Metallstückchen gelegt werden. Jede wird mit einer Nummer bezeichnet, welche der auf den Korkstöpseln der Absorptionsröhren befindlichen entspricht. Während des Versuches werden diese Stöpsel in einem Glase verwahrt. Es ist klar, dafs die erhaltenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure bestimmt werden, indem man die Absorptionsröhren mit den ihnen entsprechenden Taren auf die Wage bringt, das mit denselben tarirte Gewichtsstück aber durch die erforderlichen kleineren Gewichte ersetzt und diese von jenem subtrahirt.

Stellt man mehrere Versuche unmittelbar nach einander an, welches eine grofse Zeitersparnifs gewährt, so werden eine hinreichende Anzahl von Verbrennungsröhren zum Voraus zurecht gemacht und tarirt.

2) *Feste Körper, die unorganische Substanzen enthalten.*

Die am häufigsten vorkommenden Verbindungen die-

ser Art sind solche mit Bleioxyd oder Silberoxyd. Sie werden ganz eben so behandelt, wie die der vorigen Klasse, und verbrennen in der Regel sehr leicht. Bei den Bleioxydverbindungen bleibt ein Gemenge von Bleioxyd und einer grauen Substanz zurück, die man leicht für unverbrannte Kohlentheilchen halten könnte. Nimmt man sie aber aus der Röhre heraus und löst man das Bleioxyd mit Essigsäure auf, so findet man, dafs diese graue Einmengung nur metallisches Blei ist, welches sich in verdünnter Salpetersäure ohne Rückstand auflöst. So habe ich es wenigstens bei der Verbrennung von weinsaurem, citronensaurem, ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyd gefunden. Da jedoch der Fall wohl möglich wäre, dafs bei andern ähnlichen Verbindungen etwas unverbrannte Kohle zurückbleiben könnte, so wird es immerhin anzurathen seyn, sich davon durch die angegebene Behandlung des Bleirückstandes zu versichern.

Noch weit leichter geschieht die Verbrennung bei Anwendung von Silberoxyd-Verbindungen, welche nur metallisches Silber zurücklassen.

Kalkverbindungen habe ich keine versucht. Sie möchten sich nicht gut eignen, weil es unmöglich wäre, sowohl die Kohlensäure gänzlich auszutreiben, als auch so viel mit dem Kalk verbunden zurückzubehalten, um dieselbe als kohlensauren Kalk in Rechnung zu bringen.

Kali- und Natron-Verbindungen eignen sich im Allgemeinen ebenfalls nicht sehr gut, indem sie meistens schmelzen und alsdann leicht ein Antheil Kohle durch das geschmolzene Salz vor der Einwirkung der Luft geschützt wird. Zuweilen kann man dieses verhindern, wenn man sie mit ihrem doppelten Volumen mäfsig feinen Quarzpulvers mengt. In solchen Fällen thut man am besten, durch eine vorläufige Verbrennung einer ungewogenen Probe der Substanz mit oder ohne diesen Zusatz die Art aufzusuchen, wie dieselbe sich vollständig verbrennen läfst.

Das nämliche gilt von Verbindungen organischer Substanzen mit Salzen.

3) *Fette Oele.*

In die Verbrennungsröhre (Fig. 3 Taf. II) bringt man von *a* bis *b* so viel mäfsig feines (von Kalk durch Auswaschen mit Salzsäure gereinigtes) Quarzpulver, dafs der Boden der Röhre gut damit bedeckt sey. Das Oel wird in der Pipette, Fig. 12 Taf. II, deren Kugel ungefähr 1 $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser hat, tarirt. Um es hineinzubringen, erwärmt man die Kugel, und läfst sie, mit der Spitze in Oel eingetaucht, wieder kalt werden, nach der Art, wie man Thermometer zu füllen pflegt. Man sucht dabei nur ungefähr so viel Oel hineinzubringen, als man für die Analyse zu verwenden gedenkt, z. B. 1 Grm. Nachdem die Pipette mit dem darin befindlichen Oel genau tarirt ist, führt man sie mit der Spitze so in die Verbrennungsröhre, dafs, beim Erwärmen der Kugel mit der Hand oder mit einer kleinen Lampe, eine hinreichende Menge Oel ausfliefst und sogleich von dem Quarzpulver aufgesogen wird. Alsdann bringt man die Pipette auf die Wage zurück, und bestimmt die zum Versuche genommene Menge von Oel.

Die Verbrennung geschieht nun, ganz so wie die der festen Körper, durch Erhitzen des mit Oel befeuchteten Quarzpulvers, bis dasselbe wieder ganz rein und weifs geworden.

4) *Festere Fettarten*, Wachs, Harze u. s. w.

Man bringt sie, in kleinen Stückchen abgewogen, in die Verbrennungsröhre, schmilzt sie in derselben durch gelindes Erwärmen so an, dafs sie die Länge der Röhre von *a* bis *b* gleichmäfsig einnehmen, und läfst sie nun bei wagrechter Lage der Röhre erstarren. Alsdann bringt man so viel Quarzpulver hinein, dafs das Fett davon gut bedeckt ist, und leitet die Verbrennung, wie oben angegeben wurde.

Die Anwendung des Quarzpulvers hat, wie man

leicht einsehen wird, den Zweck zu verhindern, dafs, bei nicht genau horizontaler Lage der Röhre, während der Arbeit das Fett nach einer Seite hinabfliefse.

5) *Flüchtige Substanzen.*

Sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie Kamphor, Bernsteinsäure, Gallussäure, so behandelt man sie wie die festen Körper im Allgemeinen. Diejenigen, welche beim Erhitzen schmelzen, thut man immer besser mit Quarzpulver zu mengen.

Zuweilen entstehen bei solchen Substanzen kleine Detonationen, wie z. B. bei der Indigsäure. Sie sind aber meistens ganz ungefährlich und haben keinen Einflufs auf das Resultat, doch hat man sie möglichst zu vermeiden, was in der Regel durch sorgfältige Beaufsichtigung der Verbrennung wohl gelingt.

Sind die Substanzen flüssig und sehr flüchtig zugleich, wie z. B. Alkohol, Aether u. s. w., so nimmt man, statt der Verbrennungsröhre Fig. 4 Taf. II, die Verdunstungsröhre Fig. 3 Taf. II (welche kein Kupferoxyd enthält). Man wiegt die zu verbrennende Flüssigkeit, indem man sie in einem kleinen, zu beiden Seiten offenen Glasröhrchen, welches gut ausgetrocknetes Löschpapier oder Baumwolle enthält, von diesem aufgesaugt, tarirt, alsdann dieses Röhrchen schnell in die Verdunstungsröhre einschiebt, und, nach Ansetzen des Luftreinigungs-Apparates, den Versuch sogleich beginnt. Nach Beendigung desselben wird die verbrannte Substanz durch den Gewichtsverlust des Röhrchens bestimmt.

Bei solchen Substanzen ist die Kugel mit Kupferoxyd überflüssig, da sie von dem Luftzuge sogleich in den Flintenlauf geführt werden. Auch hat man dabei keine Erhitzung der Substanz nöthig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Luftstrom hinreichend schnell verdampft.

In manchen Fällen kann auch die Verdunstungsröhre

selbst mit lockerer Baumwolle angefüllt, und diese mit der zu verbrennenden Flüssigkeit befeuchtet werden.

Flüchtige Oele erfordern eine andere Behandlung. Manche derselben nehmen nämlich, während ein Antheil davon verdunstet, aus der durchströmenden Luft Sauerstoff auf, und gehen dadurch in Harze über, welche nicht verdampfen. Sie müssen daher genau wie die fetten Oele behandelt werden.

Sollten, aufser den hier angeführten Fällen, noch besondere vorkommen, so wird es nach den gegebenen Beispielen nicht schwer seyn, die geeignete Methode zu ihrer Zerlegung aufzufinden. Man könnte vielleicht glauben, dafs die stickstoffhaltigen Körper nicht auf diese Art analysirt werden könnten. Manche Chemiker haben bei solchen die Bildung von Stickstoffoxyd beobachtet. Ich habe bei einigen, die ich in meinem Apparate verbrannte, dieses nicht bemerkt. Immerhin könnte man, wie dieses gewöhnlich angerathen wird, in dem Flintenlauf eine gute Quantität metallischer Kupferspähne anbringen. Es versteht sich von selbst, dafs der Stickstoffgehalt durch einen besonderen Versuch nach einer der bisher üblichen Methoden zu bestimmen übrig bleibt.

Die Vortheile der hier beschriebenen analytischen Methode scheinen mir in Folgendem zusammengefafst werden zu können:

Sie ist einfach und sicher. Ist auch der Apparat aus vielen Theilen zusammengesetzt und nimmt er einigen Raum ein, so ist zu bemerken, dafs alle diese Theile sehr leicht anzufertigen und zusammenzupassen sind; die Verbindungsstücke, aus Kork oder Kautschuck fallen da, wo sie einigen Irrthum veranlassen könnten, ganz weg; die Verbrennungsröhre ist klein und bequem, und kann zu einer unbestimmten Anzahl von Versuchen dienen;

leicht einsehen wird, den Zweck zu verhindern, daſs, bei nicht genau horizontaler Lage der Röhre, während der Arbeit das Fett nach einer Seite hinabflieſse.

5) *Flüchtige Substanzen.*

Sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie Kamphor, Bernsteinsäure, Gallussäure, so behandelt man sie wie die festen Körper im Allgemeinen. Diejenigen, welche beim Erhitzen schmelzen, thut man immer besser mit Quarzpulver zu mengen.

Zuweilen entstehen bei solchen Substanzen kleine Detonationen, wie z. B. bei der Indigsäure. Sie sind aber meistens ganz ungefährlich und haben keinen Einfluſs auf das Resultat, doch hat man sie möglichst zu vermeiden, was in der Regel durch sorgfältige Beaufsichtigung der Verbrennung wohl gelingt.

Sind die Substanzen flüssig und sehr flüchtig zugleich, wie z. B. Alkohol, Aether u. s. w., so nimmt man, statt der Verbrennungsröhre Fig. 4 Taf. II, die Verdunstungsröhre Fig. 3 Taf. II (welche kein Kupferoxyd enthält). Man wiegt die zu verbrennende Flüssigkeit, indem man sie in einem kleinen, zu beiden Seiten offenen Glasröhrchen, welches gut ausgetrocknetes Löschpapier oder Baumwolle enthält, von diesem aufgesaugt, tarirt, alsdann dieses Röhrchen schnell in die Verdunstungsröhre einschiebt, und, nach Ansetzen des Luftreinigungs-Apparates, den Versuch sogleich beginnt. Nach Beendigung desselben wird die verbrannte Substanz durch den Gewichtsverlust des Röhrchens bestimmt.

Bei solchen Substanzen ist die Kugel mit Kupferoxyd überflüssig, da sie von dem Luftzuge sogleich in den Flintenlauf geführt werden. Auch hat man dabei keine Erhitzung der Substanz nöthig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Luftstrom hinreichend schnell verdampft.

In manchen Fällen kann auch die Verdunstungsröhre

selbst mit lockerer Baumwolle angefüllt, und diese mit der zu verbrennenden Flüssigkeit befeuchtet werden.

Flüchtige Oele erfordern eine andere Behandlung. Manche derselben nehmen nämlich, während ein Antheil davon verdunstet, aus der durchströmenden Luft Sauerstoff auf, und gehen dadurch in Harze über, welche nicht verdampfen. Sie müssen daher genau wie die fetten Oele behandelt werden.

Sollten, aufser den hier angeführten Fällen, noch besondere vorkommen, so wird es nach den gegebenen Beispielen nicht schwer seyn, die geeignete Methode zu ihrer Zerlegung aufzufinden. Man könnte vielleicht glauben, dafs die stickstoffhaltigen Körper nicht auf diese Art analysirt werden könnten. Manche Chemiker haben bei solchen die Bildung von Stickstoffoxyd beobachtet. Ich habe bei einigen, die ich in meinem Apparate verbrannte, dieses nicht bemerkt. Immerhin könnte man, wie dieses gewöhnlich angerathen wird, in dem Flintenlauf eine gute Quantität metallischer Kupferspähne anbringen. Es versteht sich von selbst, dafs der Stickstoffgehalt durch einen besonderen Versuch nach einer der bisher üblichen Methoden zu bestimmen übrig bleibt.

Die Vortheile der hier beschriebenen analytischen Methode scheinen mir in Folgendem zusammengefafst werden zu können:

Sie ist einfach und sicher. Ist auch der Apparat aus vielen Theilen zusammengesetzt und nimmt er einigen Raum ein, so ist zu bemerken, dafs alle diese Theile sehr leicht anzufertigen und zusammenzupassen sind; die Verbindungsstücke, aus Kork oder Kautschuck fallen da, wo sie einigen Irrthum veranlassen könnten, ganz weg; die Verbrennungsröhre ist klein und bequem, und kann zu einer unbestimmten Anzahl von Versuchen dienen;

leicht einsehen wird, den Zweck zu verhindern, daſs, bei nicht genau horizontaler Lage der Röhre, während der Arbeit das Fett nach einer Seite hinabflieſse.

5) *Flüchtige Substanzen.*

Sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur fest, wie Kamphor, Bernsteinsäure, Gallussäure, so behandelt man sie wie die festen Körper im Allgemeinen. Diejenigen, welche beim Erhitzen schmelzen, thut man immer besser mit Quarzpulver zu mengen.

Zuweilen entstehen bei solchen Substanzen kleine Detonationen, wie z. B. bei der Indigsäure. Sie sind aber meistens ganz ungefährlich und haben keinen Einfluſs auf das Resultat, doch hat man sie möglichst zu vermeiden, was in der Regel durch sorgfältige Beaufsichtigung der Verbrennung wohl gelingt.

Sind die Substanzen flüssig und sehr flüchtig zugleich, wie z. B. Alkohol, Aether u. s. w., so nimmt man, statt der Verbrennungsröhre Fig. 4 Taf. II, die Verdunstungsröhre Fig. 3 Taf. II (welche kein Kupferoxyd enthält). Man wiegt die zu verbrennende Flüssigkeit, indem man sie in einem kleinen, zu beiden Seiten offenen Glasröhrchen, welches gut ausgetrocknetes Löschpapier oder Baumwolle enthält, von diesem aufgesaugt, tarirt, alsdann dieses Röhrchen schnell in die Verdunstungsröhre einschiebt, und, nach Ansetzen des Luftreinigungs-Apparates, den Versuch sogleich beginnt. Nach Beendigung desselben wird die verbrannte Substanz durch den Gewichtsverlust des Röhrchens bestimmt.

Bei solchen Substanzen ist die Kugel mit Kupferoxyd überflüssig, da sie von dem Luftzuge sogleich in den Flintenlauf geführt werden. Auch hat man dabei keine Erhitzung der Substanz nöthig, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in dem Luftstrom hinreichend schnell verdampft.

In manchen Fällen kann auch die Verdunstungsröhre

selbst mit lockerer Baumwolle angefüllt, und diese mit der zu verbrennenden Flüssigkeit befeuchtet werden.

Flüchtige Oele erfordern eine andere Behandlung. Manche derselben nehmen nämlich, während ein Antheil davon verdunstet, aus der durchströmenden Luft Sauerstoff auf, und gehen dadurch in Harze über, welche nicht verdampfen. Sie müssen daher genau wie die fetten Oele behandelt werden.

Sollten, aufser den hier angeführten Fällen, noch besondere vorkommen, so wird es nach den gegebenen Beispielen nicht schwer seyn, die geeignete Methode zu ihrer Zerlegung aufzufinden. Man könnte vielleicht glauben, dafs die stickstoffhaltigen Körper nicht auf diese Art analysirt werden könnten. Manche Chemiker haben bei solchen die Bildung von Stickstoffoxyd beobachtet. Ich habe bei einigen, die ich in meinem Apparate verbrannte, dieses nicht bemerkt. Immerhin könnte man, wie dieses gewöhnlich angerathen wird, in dem Flintenlauf eine gute Quantität metallischer Kupferspähne anbringen. Es versteht sich von selbst, dafs der Stickstoffgehalt durch einen besonderen Versuch nach einer der bisher üblichen Methoden zu bestimmen übrig bleibt.

Die Vortheile der hier beschriebenen analytischen Methode scheinen mir in Folgendem zusammengefafst werden zu können:

Sie ist einfach und sicher. Ist auch der Apparat aus vielen Theilen zusammengesetzt und nimmt er einigen Raum ein, so ist zu bemerken, dafs alle diese Theile sehr leicht anzufertigen und zusammenzupassen sind; die Verbindungsstücke, aus Kork oder Kautschuck fallen da, wo sie einigen Irrthum veranlassen könnten, ganz weg; die Verbrennungsröhre ist klein und bequem, und kann zu einer unbestimmten Anzahl von Versuchen dienen;

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heifst mit den Kanten aa', bb', und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa', bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so dafs die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projicirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation mafs ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage $aba'_{,}b'_{,}$ gebracht, so dafs die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projicirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR, nB und dann in den Richtungen nR', nB'; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

selbst mit lockerer Baumwolle angefüllt, und diese mit der zu verbrennenden Flüssigkeit befeuchtet werden.

Flüchtige Oele erfordern eine andere Behandlung. Manche derselben nehmen nämlich, während ein Antheil davon verdunstet, aus der durchströmenden Luft Sauerstoff auf, und gehen dadurch in Harze über, welche nicht verdampfen. Sie müssen daher genau wie die fetten Oele behandelt werden.

Sollten, aufser den hier angeführten Fällen, noch besondere vorkommen, so wird es nach den gegebenen Beispielen nicht schwer seyn, die geeignete Methode zu ihrer Zerlegung aufzufinden. Man könnte vielleicht glauben, dafs die stickstoffhaltigen Körper nicht auf diese Art analysirt werden könnten. Manche Chemiker haben bei solchen die Bildung von Stickstoffoxyd beobachtet. Ich habe bei einigen, die ich in meinem Apparate verbrannte, dieses nicht bemerkt. Immerhin könnte man, wie dieses gewöhnlich angerathen wird, in dem Flintenlauf eine gute Quantität metallischer Kupferspähne anbringen. Es versteht sich von selbst, dafs der Stickstoffgehalt durch einen besonderen Versuch nach einer der bisher üblichen Methoden zu bestimmen übrig bleibt.

Die Vortheile der hier beschriebenen analytischen Methode scheinen mir in Folgendem zusammengefafst werden zu können:

Sie ist einfach und sicher. Ist auch der Apparat aus vielen Theilen zusammengesetzt und nimmt er einigen Raum ein, so ist zu bemerken, dafs alle diese Theile sehr leicht anzufertigen und zusammenzupassen sind; die Verbindungsstücke, aus Kork oder Kautschuck fallen da, wo sie einigen Irrthum veranlassen könnten, ganz weg; die Verbrennungsröhre ist klein und bequem, und kann zu einer unbestimmten Anzahl von Versuchen dienen;

der eiserne Flintenlauf ersetzt auf eine sichere und immerwährende Art die oft kostbaren und nicht überall zu habenden harten Glasröhren. Ist der Apparat einmal aufgestellt und der Flintenlauf glühend, so können ohne Zeitverlust viele Versuche nach einander angestellt werden. Fünf Minuten sind vollkommen hinreichend, um zwischen zwei Operationen die Röhren zu wechseln, und da jede Verbrennung selten mehr als $\frac{3}{4}$ Stunden dauert, so können davon in einem Tage leicht 6 bis 8 ausgeführt werden. Die hygroskopische Eigenschaft des Kupferoxydes und der zu verbrennenden Substanz kommt in keinen Betracht. Die Verbrennung kann genau beaufsichtigt und regulirt werden, und endlich ist es leicht gröfsere Quantitäten von Substanz als bei den bisherigen Verfahrungsarten anzuwenden. Da nämlich bei den oben angegebenen Dimensionen der Absorptionsröhren die für die Aufnahme der Kohlensäure bestimmte leicht $2\frac{1}{2}$ bis 3 Grammen davon aufnehmen kann, so darf man unbesorgt 1 Gramm Substanz zur Verbrennung nehmen.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch an diejenigen, welche die hier beschriebene Methode versuchen möchten, die Bitte, die angegebenen Dimensionen und Manipulationen *genau* zu befolgen, indem ich sonst für das Resultat nicht gut stehen kann, diejenigen aber, welche es nicht über sich gewinnen können, einen solchen Versuch zu machen, bitte ich, kein Urtheil darüber abzugeben.

Argand'sche Weingeistlampe, Fig. 13 Taf. II.

Kaum darf man es noch wagen eine solche zu beschreiben, da wir davon zu Dutzenden besitzen. Die gegenwärtig allgemein üblichen sind jedoch so eingerichtet, dafs sie zum Gebrauche für die oben beschriebene Elementaranalyse nicht geschickt sind. Deshalb mag die hier zu beschreibende, die übrigens für alle übrigen Anwendungen pafst, wohl empfohlen werden. Sie ist nach

dem Lineale MN zwei kleine Oeffnungen in c und in c' in derselben Entfernung von der Normale $n'n$ angebracht; indem ich durch die eine Oeffnung das Licht auf die Fläche ab einfallen lasse, drehe ich das Prisma so lange, bis ich das von dieser Fläche reflectirte Licht durch die andere Oeffnung sehe.

Wir wollen nun zuerst die Strahlen verfolgen, welche innerhalb der Richtungen nB und nR auf das Prisma fallen, sie erzeugen im Innern des ersten Prismas aba' zwei Systeme von Strahlen, ein gewöhnliches und ein ungewöhnliches; das erste System wird aber von der Schicht des Canadabalsams ba' total reflectirt, da die zu diesem System gehörigen Strahlen auf den Canadabalsam unter einem Winkel einfallen, welcher innerhalb der Gränze der totalen Reflexion sich befindet, indem der Brechungsindex des Canadabalsams 1,549 und der gewöhnlichen Strahlen im Kalkspath 1,6587, und sonach die Gränze der totalen Reflexion 69° 3′ ist, so daſs durch das zweite Prisma $ba'b'$ nur die ungewöhnlichen Strahlen durchgehen. — Man bekommt also in diesem Falle mittelst dieses Prismas nur das Licht, welches senkrecht auf den Hauptschnitt des Kalkspaths polarisirt ist, wie mittelst des Turmalins nur dasjenige welches senkrecht auf seine Axe polarirt ist. — Es ist aber klar, daſs die Strahlen, welche unter dem gröſseren Winkel (vom Lothe gerechnet) auf die Fläche ab einfallen, zu der Schicht des Canadabalsams ba' unter einem desto kleineren Winkel gelangen werden, so daſs es unter ihnen an solchen nicht fehlen wird, welche auf diese Schicht unter dem Winkel von 69° 3′ fallen werden. Da aber dieser Winkel die Gränze der totalen Reflexion für den mittleren Strahl des Spectrums (nämlich für den gelben) ist, und da das Verhältniſs des Dispersionsvermögens zwischen Kalkspath und Canadabalsam für einzelne Farben des Spectrums verschieden ist, so werden von dem, unter diesem Winkel einfallenden natürlichen Lichte einige Far-

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heifst mit den Kanten aa', bb', und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa', bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so dafs die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projicirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation mafs ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage $aba'_{,}b'_{,}$ gebracht, so dafs die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projicirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR, nB und dann in den Richtungen nR', nB'; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

ben ein bleiernes Schälchen, worin geschmolzenes Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure befindlich ist, auf. Dieses Schälchen ist nämlich durch drei zusammenlaufende dünne Messingdrähte an den Korkstöpsel mittelst eines, durch dessen Mitte gesteckten, hakenförmig gebogenen Drahtes befestigt.

So vorgerichtet, stellt man entweder das Glas auf einen geheizten Stubenofen oder auf das Sandbad, oder hängt es auf ähnliche Art, wie das in demselben befindliche Bleischälchen, in einem Bade von Chlorzink auf, dessen Temperatur mittelst eines eingesenkten Thermometers regulirt wird.

XI. *Ueber die Zeichnung der Krystallformen; von Carl Friedrich Naumann.*

In meinem Lehrbuche der Krystallographie (Theil II S. 390 ff.) habe ich auch die Lehre von der *Zeichnung* der Krystallformen behandelt, und mich dabei statt der orthographischen einer *klino*graphischen Projection bedient, welche jedoch, bei denen zu Grunde gelegten Elementen, in ihren Resultaten von einer *ortho*graphischen Projection *so wenig* abweicht, dafs der Unterschied in den Bildern selbst kaum wahrnehmbar wird. Indessen machte mein Freund Gustav Rose mir schon früher bemerklich, dafs der durchgängige Gebrauch der *orthographischen* Projection doch wohl zweckmäfsiger seyn möchte, und ich habe mich später von der Richtigkeit dieser Bemerkung überzeugt, ohne jedoch deshalb eine Unrichtigkeit in der vorgeschlagenen klinographischen Methode finden zu können.

Die grofse Bequemlichkeit, welche die orthographische Projection für die theoretische Begründung wie für

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heifst mit den Kanten aa', bb', und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa', bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so dafs die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projicirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation mafs ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage $aba'_{,}b'_{,}$ gebracht, so dafs die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projicirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR, nB und dann in den Richtungen nR', nB'; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

Normale der Projectionsfläche endlich würde die Axe der Z bilden. Weil ihr aber die Gesichtslinien sämmtlich parallel sind, so lassen sich auch die Coordinaten Z bei den folgenden Betrachtungen gänzlich vernachlässigen, indem sie nur dann eine Berücksichtigung erfordern würden, wenn, aufserdem, zunächst in der Projectionsfläche (oder der Coordinatebene (XY)) verlangten Bilde, auch noch eine der beiden Projectionen in der Coordinatebene (XZ) oder (YZ) dargestellt werden sollte.

Das Bild oder die Projection einer Krystallform ist allemal gefunden, sobald die Projectionen ihrer *Eckpunkte* bestimmt wurden; wenigstens hat die *Theorie* ihre Aufgabe gelöst, wenn sie bis *dahin* den Weg angegeben, weil die weitere Ausführung lediglich auf ein mechanisches Zusammenziehen der gefundenen Punkte hinausläuft. Die Projection eines jeden Eckpunktes aber mufs in der Projectionsfläche selbst von zweien Coordinaten abhängig gemacht werden, welche auf die, durch den Mittelpunkt der Zeichnung gelegte Verticale und Horizontale, als auf die *Fundamentallinien* derselben bezogen werden; diefs sind aber die beiden, vorhin als Axen der X und Y bezeichneten Linien. Während also an der Krystallform selbst irgend ein Eckpunkt durch die Coordinaten x, y und z bestimmt wird, so wird er dagegen in der Projectionsfläche durch die Coordinaten X und Y, und aufserdem noch durch eine dritte Coordinate Z bestimmt, welche die durch ihn gehende Gesichtslinie ist, und gewöhnlich ganz vernachlässigt werden kann.

Demnach handelt es sich lediglich darum, für irgend einen, durch seine krystallographischen Coordinaten x, y und z gegebenen Eckpunkt die neuen oder ikonographischen Coordinaten X, Y und Z zu finden; oder, was dasselbe ist, diese *letzteren* Coordinaten als Functionen der *ersteren* auszudrücken. Die solchergestalt gefundenen Werthe von X und Y bestimmen ohne Weiteres den Ort des Punktes im Bilde, wie solcher von den beiden Fundamental-Linien des Bildes, d. h. von den beiden

im Mittelpunkte desselben sich rechtwinklich kreuzenden Linien abhängig ist, deren eine die Verticale, die andere die Horizontale darstellt.

Nun finden bekanntlich zwischen den Coordinaten x, y und z, X, Y und Z der beiden rechtwinklichen Axensysteme folgende Relationen statt:

$$X = x\cos(xX) + y\cos(yX) + z\cos(zX)$$
$$Y = x\cos(xY) + y\cos(yY) + z\cos(zY)$$
$$Z = x\cos(xZ) + y\cos(yZ) + z\cos(zZ),$$

wenn (xX) den Neigungswinkel der Axen der x und X, (yX) den Neigungswinkel der Axen der y und X bedeutet, u. s. w.

Die Gleichungen der Axen der X, Y und Z in Bezug auf die krystallographischen Axen bestimmen sich, wie folgt.

Die Axe der Y ist die Intersection der Coordinatebene (yz) mit der Projectionsfläche, deren Gleichung $\frac{x}{y} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0$; folglich werden ihre Gleichungen:

$$x = 0 \text{ und } \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 0.$$

Die Axe der X fällt einerseits in die Projectionsfläche, andererseits in diejenige Normalebene derselben, welche durch die Axe der x geht; ihre Gleichungen werden daher:

$$\frac{y}{c} - \frac{z}{b} = 0, \text{ und } \frac{x}{a(b^2 + c^2)} + \frac{y}{b c^2} = 0.$$

Die Axe der Z endlich ist die Normale der Projectionsfläche durch den Mittelpunkt, und wird demnach durch die Gleichungen:

$$\frac{x}{b} - \frac{y}{a} = 0, \text{ und } \frac{y}{c} - \frac{z}{b} = 0$$

bestimmt. Setzen wir also der Kürze wegen:

$$\sqrt{a^2 b^2 + c^2 a^2 + b^2 c^2} = M \text{ und } \sqrt{b^2 + c^2} = N,$$

so bestimmen sich die Cosinus der Winkel (xX), (yX) u. s. w. folgendermaſsen:

$$\cos(xX)=\frac{aN}{M}, \cos(yX)=-\frac{bc^2}{MN}, \cos(zX)=-\frac{b^2c}{MN},$$

$$\cos(xY)=0, \cos(yY)=\frac{b}{N}, \cos(zY)=-\frac{c}{N},$$

$$\cos(Zx)=\frac{bc}{M}, \cos(yZ)=\frac{ac}{M}, \cos(zZ)=\frac{ab}{M}.$$

Substituirt man diese Werthe in die obigen Ausdrücke von X, Y und Z, so findet man:

$$X=\frac{(b^2+c^2)x-bc^2y-b^2cz}{MN}$$

$$Y=\frac{by-cz}{N}$$

$$Z=\frac{bcx+cay+abz}{N}.$$

In den beiden Werthen von X und Y sind nun die ikonographischen oder Projections-Coordinaten für die Einzeichnung irgend eines beliebigen Punktes gefunden, und man könnte sich derselben bedienen, um die sämmtlichen Eckpunkte einer gegebenen Krystallform zu entwerfen. Eine solche durchgängige Benutzung dieser Coordinaten für die Entwerfung *aller* Eckpunkte würde jedoch in der Ausführung wenig Bequemlichkeit gewähren. Man wird immer leichter und sicherer zum Ziele gelangen, wenn man nur *gewisse* Punkte, nämlich die Endpunkte der *krystallographischen Axen* nach ihren Coordinaten entwirft, für die Einzeichnung der übrigen Punkte aber die, in dem Wesen der Krystallform begründeten *Symmetrie-Verhältnisse* auf eine zweckmäfsige Weise benutzt.

Durch die Auffindung der vorstehenden Werthe von X und Y hat die Theorie geleistet, was ihrerseits für die orthographische Projection der Krystallbilder zu leisten war. Wir wissen nun, dafs, wenn die Projectionsfläche die positiven Halbaxen der gegebenen orthometrischen Krystallform in den Entfernungen a, b und c vom

Mittelpunkte schneidet, dann die zur Entwerfung irgend eines, durch die Coordinaten x, y und z bestimmten Punktes der Krystallform erforderlichen Projections-Coordinaten X und Y die Werthe:

$$X = \frac{a(b^2 + c^2)x - bc^2 y - b^2 cz}{MN}$$

und $$Y = \frac{by - cz}{N}$$

haben. Wir dürfen nur noch von diesen Werthen einen angemessenen Gebrauch machen, um auf eine einfache und bequeme Regel zur Entwerfung der Krystallbilder zu gelangen.

Für die sämmtlichen Gestalten des tesseralen, des tetragonalen und des rhombischen Systemes handelt es sich zunächst darum, die drei Hauptaxen des Octaëders, also ein System von *dreien*, auf einander *recht*winklichen und unter einander *gleichen* Linien richtig zu entwerfen; denn alle übrigen Constructionen lassen sich sehr leicht von der Projection dieses Axensystemes abhängig machen.

Indem wir nun die halbe Hauptaxe des Octaëders $= 1$ setzen, so erhalten wir folgende krystallographischen Coordinaten ihrer Endpunkte:

für den oberen Endpunkt A der aufrechten Axe:

$$x = 1 \text{ , } y = 0 \text{ , } z = 0,$$

für den rechten Endpunkt B der seitlichen Axe:

$$x = 0 \text{ , } y = 1 \text{ , } z = 0,$$

und für den vorderen Endpunkt C der dritten Axe:

$$x = 0 \text{ , } y = 0 \text{ , } z = 1.$$

Setzen wir nun successiv diese Werthe in die oben stehenden Ausdrücke von X und Y, so finden wir die Projections-Coordinaten der drei Punkte A, B und C wie folgt:

für

$$\text{für Punkt } A\text{:}\quad X = \frac{a(b^2+c^2)}{MN},\quad Y = 0$$

$$\text{für Punkt } B\text{:}\quad X' = -\frac{bc^2}{MN},\quad Y' = \frac{b}{N}$$

$$\text{für Punkt } C\text{:}\quad X'' = -\frac{b^2c}{MN},\quad Y'' = \frac{c}{N}.$$

Diese Coordinaten bilden die Grundlage für die Entwerfung des tesseralen Axensystems, und folglich für die Zeichnung nicht nur aller tesseralen, sondern auch aller tetragonalen und rhombischen Gestalten.

Bei allen bisherigen Betrachtungen wurde die Lage der Projectionsfläche als gegeben vorausgesetzt, und aus ihr die Gröfse und das Verhältnifs der Coordinaten X und Y abgeleitet. Im Folgenden werden wir nun aber den entgegengesetzten Weg einschlagen. Um nämlich eine leichte, einfache und sichere, und daher *wirklich practische* Regel zur Ausführung der Fundamental-Construction zu gewinnen, dazu wird die Voraussetzung erfordert, dafs die Projections-Coordinaten wenigstens zweier der Punkte A, B und C in einem *einfachen* Verhältnisse zu einander stehen. Nun bestehen für die Punkte B und C schon sehr einfache Verhältnisse, indem sich ihre Coordinaten X wie $c:b$, ihre Coordinaten Y wie $b:c$ verhalten. Setzen wir also (wie dieses wohl meistentheils der Fall seyn wird), dafs $b > c$ genommen werde, so wird auch $Y' > Y''$, und die *Breite* des ganzen Bildes durch den doppelten Werth der Coordinate Y' bestimmt werden.

Wir wollen nun annehmen, die *Breite* des Bildes, oder die Gröfse der Coordinate Y' sey uns gegeben, und zwar:

$$Y' = \beta;$$

ferner sey Y'' irgend ein Submultiplum von Y', und X'' irgend ein Submultiplum von Y'', so dafs:

$$Y' = rY'' \text{ und } Y'' = sX'';$$

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heifst mit den Kanten aa', bb', und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa', bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so dafs die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projicirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation mafs ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage $aba'_{,}b'_{,}$ gebracht, so dafs die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projicirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR, nB und dann in den Richtungen nR', nB'; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

die Projection der einen (vorderen) horizontalen Hauptaxe. — Hierauf ziehe man durch C die Horizontale CS, und dann die SM, so bestimmt sich der Punkt T in der einen Verticale; durch ihn lege man die Horizontale TB, ziehe aus B die BM und verlängere solche jenseits M, so ist ihr zwischen den beiden äufsersten Verticalen enthaltener Theil BB' die Projection der andern (seitlichen) horizontalen Hauptaxe. — Endlich trage man in die äufserste Verticale, rechter Hand von Z aus, ab- oder aufwärts *einen* der Theile, in welche die HZ getheilt worden, verbinde den dadurch bestimmten Punkt Q mit M, so ist MQ die *wirkliche* Länge der halben verticalen Hauptaxe, oder die wirkliche Länge der, der ganzen Construction zu Grunde liegenden *Einheit*, dafern nämlich die halbe Hauptaxe des Octaëders $=1$ gesetzt wird. Die im Bilde *scheinbare* Länge dieser halben verticalen Hauptaxe ist aber nach dem Obigen:

$$X=\sqrt{1-\frac{1}{r^2 s^2}}\ .$$

Um also diese Länge zu erhalten, beschreibe man über MQ einen Halbkreis, nehme $QV=\frac{1}{rs}\times MQ$, und beschreibe damit von Q aus einen Bogen VX, so wird:

$$MX=MQ\sqrt{1-\frac{1}{r^2 s^2}}$$

und folglich MX die gesuchte scheinbare Länge; macht man also $MA=MA'=MX$, so ist AA' die richtige Projection der verticalen Hauptaxe.

Was nun die Werthe von r und s betrifft, so scheint es am vortheilhaftesten

$$r=3 \text{ und } s=2$$

zu wählen; doch kann man auch $s=3$ nehmen, in welchem Falle sich die Construction etwas vereinfacht.

Die Gleichung der Projectionsfläche aber wird:

für $r=3$ und $s=3$:

$$\frac{x}{6\sqrt{2}}+\frac{y}{3}+z=0$$

für $r=3$ und $s=2$ dagegen:

$$\frac{x}{3\sqrt{3,5}}+\frac{y}{3}+z=0.$$

Es läfst sich die Lage der Projectionsfläche, oder, was dasselbe ist, die Stellung des Krystalles gegen das Auge des Beobachters auch in *der* Weise bestimmen, dafs man von der normalen Stellung des Axensystemes ausgeht, bei welcher eine der horizontalen Hauptaxen durch das Auge geht. Man drehe nun, bei unbeweglichem Auge, das Axensystem um seine verticale Axe durch einen Winkel δ, welchen ich den Declinationswinkel des Axensystems nennen will; hierauf erhebe man das Auge über die horizontale Coordinatebene so weit, dafs die, nach dem Mittelpunkte gezogene Gesichtslinie mit dieser Ebene einen Winkel ε bildet, welcher der Elevationswinkel des Auges heifsen mag; dann wird:

$$tang\,\delta=\frac{1}{r}\;,\; sin\,\varepsilon=\frac{1}{rs}.$$

Auf welche Weise von dem Bilde des octaëdrischen Axensystemes Gebrauch zu machen ist, wenn das Axensystem irgend einer Krystallform aus einem der drei *klinoëdrischen* Krystallsysteme gezeichnet werden soll, darüber ist das Nöthige in meinem Lehrbuche der Krystallographie gesagt worden.

Wenn aber die zu entwerfende Gestalt eine *tetrametrische* oder *hexagonale* Gestalt ist, so mufs man zuvörderst das hexagonale Axensystem in der Voraussetzung zeichnen, dafs die Hauptaxe der Nebenaxe gleich sey, und folglich jede Halbaxe die Gröfse 1 habe.

Da sich nun die drei Nebenaxen unter Winkeln von 60° schneiden, so behalte man die im Octaëder ge-

gebenen beiden Axen der x und y bei, führe aber statt der früheren Axe der z zwei neue Axen der z und der u ein, deren Lage sich folgendermaſsen bestimmt. Die neue Axe der z fällt in den Quadranten der $+y$ und $+z$, und ist gegen die alte Axe der z unter 30° geneigt; die Axe der u fällt in den Quadranten der $-y$ und $+z$, und ist gleichfalls gegen die Axe der z unter 30° geneigt. Da nun diese beiden *neuen* Axen eben so wie die Axen der x und y den Werth 1 haben sollten, so erhalten die Coordinaten ihrer Endpunkte im octaëdrischen Axensysteme folgende Werthe:

Endpunkt der neuen Axe der z, oder Punkt C in Fig. 2 Taf. II:

$$x=0\ ,\ y=\tfrac{1}{2}\ ,\ z=\sqrt{\tfrac{3}{4}};$$

Endpunkt der Axe der u, oder Punkt D in Fig 2 Taf. II:

$$x=0\ ,\ y=-\tfrac{1}{2}\ ,\ z=\sqrt{\tfrac{3}{4}};$$

während die Endpunkte A und B der Axen x und y durch *dieselben* Coordinaten bestimmt werden, wie vorher.

Setzt man nun diese Werthe in die obigen Ausdrücke für X und Y, so erhält man die Projections-Coordinaten:

für Punkt A, $X = \dfrac{a(b^2+c^2)}{MN}$, $Y=0$

- - B, $X'=-\dfrac{bc^2}{MN}$, $Y'=\dfrac{b}{N}$

- - C, $X''=-\dfrac{bc^2+b^2c\sqrt{3}}{2MN}$, $Y''=-\dfrac{b-c\sqrt{3}}{2N}$

- - D, $X'''=-\dfrac{b^2c\sqrt{3}-bc^2}{2MN}$, $Y'''=-\dfrac{b+c\sqrt{3}}{2N}$

Auch hier ist es nun vortheilhaft, die Construction von gewissen einfachen Verhältnissen einiger dieser Coordinaten abhängig zu machen. Es sey also $Y'' : Y''' = 1 : r$, dann wird:

$$b=\frac{r+1}{r-1}c\sqrt{3} \text{ und}$$

$$Y' : Y'' : Y''' = r+1 : 1 : r$$
$$X' : X'' : X''' = r-1 : r+1 : r+2.$$

Einer der am meisten zu empfehlenden Werthe von r ist $=2$; aus ihm folgt:

$$Y' = \sqrt{\tfrac{27}{28}} \text{ und } b = 3c\sqrt{3},$$
$$Y' : Y'' : Y''' = 3 : 1 : 2$$
$$X' : X'' : X''' = 1 : 5 : 4.$$

Die *Breite* des Bildes wird aber offenbar $=2Y'$; ist uns daher die *halbe* Breite mit dem Werthe β gegeben, so wird:

$$\beta = \sqrt{\tfrac{27}{28}}$$

und folglich die, der Construction zu Grunde liegende Einheit:

$$1 = \beta\sqrt{1+\tfrac{1}{27}}.$$

Ferner bestimmt sich, wenn als *zweites* Element der Construction

$$Y'' : X'' = s : 1.$$

angenommen wird,

$$a = \frac{3c\sqrt{25s^2-3}}{2\sqrt{7}},$$

und folglich:

$$X = \frac{\sqrt{25s^2-3}}{5s} = \sqrt{1-\frac{3}{25s^2}}.$$

Die Construction wird daher sehr einfach, wenn man z. B. $s=\sqrt{3}$ annimmt; auch wird das Bild selbst für diesen Werth in gefälligen Verhältnissen hervortreten.

Legt man daher die Werthe $r=2$ und $s=\sqrt{3}$ zu Grunde, so ergiebt sich die Projection des hexagonalen Axensystemes wie folgt.

Aufgabe. Das hexagonale Axensystem für die gegebene Breite 2β des Bildes, und für $r=2$, $s=\sqrt{3}$, unter der Voraussetzung *gleicher* Länge der Hauptaxe mit den Nebenaxen zu construiren.

Auflösung. Man ziehe zwei, sich rechtwinklich schneidende Linien, Fig. 2 Taf. II, und trage in die eine, als

die horizontale, beiderseits vom Mittelpunkte M aus die Länge $MH = MZ = \beta$. Die HZ theile man nun in 6 gleiche Theile, und lege durch ihre Theil- und Endpunkte die Hülfs-Verticalen 1, 2, 3, 4, 5 und 6. Ueber der unteren Hälfte der mittelsten Verticale beschreibe man mit einer beliebigen Länge MR ein gleichseitiges Dreieck MRT, dessen eine, von M auslaufende Seite MT die Verticale 4 in dem Punkte C schneidet. Man verlängere die TM über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen 3 und 4 enthaltener Theil CC' die Projection der *einen* Nebenaxe.

Durch C lege man eine Horizontale, welche die Verticale 1 in dem Punkte S schneidet; diesen Punkt verbinde man mit dem fünften Theilpunkte Q durch die SP, welche die Verticale 2 in dem Punkte D, die Verticale 4 in dem Punkte P schneidet. Hierauf ziehe man die DM, und verlängere sie über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen enthaltener Theil DD' die Projection der *zweiten* Nebenaxe.

Durch P lege man eine Horizontale, welche die Verticale 6 in B schneidet, ziehe die BM und verlängere solche über M hinaus, so ist ihr zwischen den beiden Verticalen 1 und 6 enthaltener Theil BB' die Projection der *dritten* Nebenaxe.

Um nun die scheinbare Länge der *Hauptaxe* zu bestimmen, dazu mufs man erst ihre *wirkliche* Länge, oder die wirkliche Länge der, unserer Construction zu Grunde liegenden *Einheit* suchen. Dieses ist aber offenbar die Linie MS', weil $MZ = \beta$, und $ZS' = HS = \beta\sqrt{\frac{1}{27}}$ ist. Die *scheinbare* Länge der halben Hauptaxe ist aber, für $s = \sqrt{3}$:

$$X = \sqrt{1 - \tfrac{1}{25}}.$$

Man theile also die MS' in fünf gleiche Theile, und sey $S'K$ *ein* solcher Theil; nun beschreibe man über MS' einen Halbkreis, und darauf mit $S'K$ aus S' einen Bogen, welcher den Halbkreis in X schneidet, so ist MX

die scheinbare Länge der halben Hauptaxe, und folglich, wenn $MA = MA' = MX$ gemacht wird, AA' die Projection der *Hauptaxe* unter der Voraussetzung, dafs solche den Nebenaxen gleich sey.

Die weitere Benutzung dieser *orthographischen* Projection des hexagonalen Axensystemes findet unverändert *so* statt, wie ich es in meiner Krystallographie angegeben habe.

XII *Note über das Nicol'sche Prisma; von M. Spafsky.*

Das Nicol'sche Prisma, dessen Construction in diesen Annalen (Bd. XXIX S. 182) beschrieben, und welches im Durchschnitt und in seiner natürlichen Gröfse hier in der Fig. 14 Taf. I wieder abgebildet ist [1]), zeigt bei der näheren Untersuchung folgende Erscheinungen: in der Richtung nR sieht man einen röthlichen und in der Richtung nB einen blauen Streifen, so dafs diese Richtungen einen Winkel von etwa 28° zwischen einander, und die erste nR mit der Normale nn' der Eintrittsfläche einen Winkel von 40° bis 44° und mit den Kanten aa', bb' einen von 18° bis 20° bilden. Die Strahlen, welche innerhalb dieser beiden Richtungen auf das Prisma fallen, geben nur das ungewöhnliche Bild, oder, was dasselbe ist, sie bringen nur solche austretenden Strahlen hervor, welche senkrecht auf den Hauptschnitt des Kalkspaths polarisirt sind; die Strahlen, welche aufser-

1) Es ist eigentlich ein aus zwei symmetrischen Hälften zusammengesetztes und in die Länge gezogenes Rhomboëder, welches nur deswegen doppeltes, oder nach dem Erfinder Nicol'sches Prisma genannt wird, weil nur die Flächenwinkel $a\,b\,a'$ und $b\,a'\,b'$ in Betracht kommen.

halb des röthlichen Streifen, oder der Richtung nR, auf dasselbe fallen, geben fast nur das gewöhnliche Bild, das heifst sie bringen fast nur solche austretende Strahlen hervor, welche in der Ebene des Hauptschnitts selbst polarisirt sind. — In einigen Prismen sieht man aufserhalb des blauen Streifens gar nichts, in anderen aber wird man eines dritten Theiles des Gesichtsfeldes gewahr, der aufserhalb des blauen Streifens liegt; dieser Theil enthält ein viel schwächeres Licht, und dieses ist senkrecht auf den Hauptschnitt polarisirt. Ist dieses dritte Gesichtsfeld vorhanden, so sieht man zugleich, wenn man das Prisma mehr vom Auge entfernt, die Newton'schen Ringe, welche bei Neigung des Prismas sich ausbreiten und mit dem blauen Streifen zu vereinigen scheinen.

Am besten können diese Erscheinungen beobachtet werden, wenn man eine senkrecht auf die Axe geschliffene Kalkspathplatte durch dieses Prisma im polarisirten Licht betrachtet. Hält man das Prisma so, dafs nur die Strahlen, welche ungefähr parallel mit der Axe der Röhre, in welche das Prisma gefafst wird, das heifst mit den Kanten aa', bb' auf dasselbe einfallen, zum Auge gelangen, und dafs der Hauptschnitt des Prismas sich in der Einfallsebene befindet (parallel mit der ursprünglichen Polarisationsebene des einfallenden Lichts); so sieht man Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz; wenn man nun das Prisma so in derselben Ebene neigt, dafs der röthliche Streifen zum Vorschein kömmt, so erscheinen aufserhalb desselben Farbenringe mit dem weifsen Kreuz, zum Beweise, dafs in dem letzten Falle die Polarisationsebene des durch das Prisma durchgegangenen Lichts parallel der Einfallsebene ist, während sie in dem ersten Falle senkrecht auf der Einfallsebene steht; neigt man aber das Prisma in der entgegengesetzten Richtung, so dafs der blaue Streifen erscheint, so sieht man in jenen Prismen, welche aufserhalb der blauen Streifen noch ein

mattes Gesichtsfeld zeigen, wieder die Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz.

Die oben angeführten Angaben der Winkel, welche die Richtungen nR und nB (Fig. 14 Taf. I) einmal mit der Axe der Röhre, das heifst mit den Kanten aa', bb', und zweitens mit der Normale nn' machen, beruhen auf den unmittelbaren, hinlänglich zu diesem Zwecke angenäherten Messungen, welche ich an zwei, vom Mechanicus Hirschmann nach der oben erwähnten Beschreibung gefertigten Prismen vorgenommen habe. — Die Winkel mit den Kanten aa', bb' habe ich auf folgende Weise ausgemittelt: ich habe der Röhre des Prismas eine ungefähr horizontale Lage gegeben, so dafs die Streifen R und B sich als horizontale Linien auf einer gegenüberstehenden Wand projicirten; nachdem ich diese Projectionen auf einer auf dieser Wand vertical gezogenen Linie markirt hatte, drehte ich die Röhre um 180° und markirte wiederum die Lage der Projectionen auf derselben verticalen Linie. Nach dieser Operation mafs ich sowohl die gegenseitigen Abstände der Projectionen, als ihre Entfernungen von der Röhre, und berechnete daraus die Neigungen von nR und nB gegen die Axe der Röhre.

Die Winkel, welche die Richtungen nR und nB mit der Normale nn' bilden, wurden auf ähnliche Weise ausgemittelt. Zu diesem Zwecke habe ich vor dem Prisma ein horizontales Lineal MN (Fig. 15 Taf. I) befestigt, und das Prisma zuerst in die Lage $aba'b'$ und dann in die Lage $aba'_{,}b'_{,}$ gebracht, so dafs die Fläche ab in beiden Stellungen dieselbe Lage hatte; die beiden Streifen projicirten sich in diesem Falle auf dem Lineal MN als verticale Linien zuerst in den Richtungen nR, nB und dann in den Richtungen nR', nB'; aus den gemessenen Seiten der Dreiecke RnR' und BnB' konnte ich die Winkel Rnn' und Bnn' berechnen. Um die Fläche ab in die angezeigte Lage zu bringen, habe ich auf

dem Lineale MN zwei kleine Oeffnungen in c und in c' in derselben Entfernung von der Normale $n'n$ angebracht; indem ich durch die eine Oeffnung das Licht auf die Fläche ab einfallen lasse, drehe ich das Prisma so lange, bis ich das von dieser Fläche reflectirte Licht durch die andere Oeffnung sehe.

Wir wollen nun zuerst die Strahlen verfolgen, welche innerhalb der Richtungen nB und nR auf das Prisma fallen, sie erzeugen im Innern des ersten Prismas aba' zwei Systeme von Strahlen, ein gewöhnliches und ein ungewöhnliches; das erste System wird aber von der Schicht des Canadabalsams ba' total reflectirt, da die zu diesem System gehörigen Strahlen auf den Canadabalsam unter einem Winkel einfallen, welcher innerhalb der Gränze der totalen Reflexion sich befindet, indem der Brechungsindex des Canadabalsams 1,549 und der gewöhnlichen Strahlen im Kalkspath 1,6587, und sonach die Gränze der totalen Reflexion 69° 3′ ist, so dafs durch das zweite Prisma $ba'b'$ nur die ungewöhnlichen Strahlen durchgehen. — Man bekommt also in diesem Falle mittelst dieses Prismas nur das Licht, welches senkrecht auf den Hauptschnitt des Kalkspaths polarisirt ist, wie mittelst des Turmalins nur dasjenige welches senkrecht auf seine Axe polarirt ist. — Es ist aber klar, dafs die Strahlen, welche unter dem gröfseren Winkel (vom Lothe gerechnet) auf die Fläche ab einfallen, zu der Schicht des Canadabalsams ba' unter einem desto kleineren Winkel gelangen werden, so dafs es unter ihnen an solchen nicht fehlen wird, welche auf diese Schicht unter dem Winkel von 69° 3′ fallen werden. Da aber dieser Winkel die Gränze der totalen Reflexion für den mittleren Strahl des Spectrums (nämlich für den gelben) ist, und da das Verhältnifs des Dispersionsvermögens zwischen Kalkspath und Canadabalsam für einzelne Farben des Spectrums verschieden ist, so werden von dem, unter diesem Winkel einfallenden natürlichen Lichte einige Far-

ben des Spectrums an dieser Schicht noch total reflectirt und die anderen schon gebrochen; die letzten gehen durch das zweite Prisma $ba'b'$ heraus, und bilden den oben erwähnten Streifen von einer eigenthümlichen gelbröthlichen Farbe, welchen man in der Richtung nR sieht [1]). Die Strahlen, welche noch schiefer, als nR, auf das erste Prisma einfallen, gehen schon sämmtlich durch die Schicht des Canadabalsams hindurch, und deswegen kommt aufserhalb dieser Richtung das parallel mit dem Hauptschnitt polarisirte Licht zum Vorschein. Es wäre eigentlich zu erwarten, dafs von diesen so schief einfallenden Strahlen sowohl die gewöhnlichen als die ungewöhnlichen Strahlen durch das Prisma durchgehen würden, und daher eine Kalkspathplatte in diesem Fall keine Farbenringe zeigen würde, wie sie wirklich keine zeigt, wenn man sie durch ein gewöhnliches Rhomboëder des Kalkspaths betrachtet; man sieht indefs, wie schon bemerkt, die Farbenringe mit weifsem Kreuz. Der Grund hievon liegt darin, dafs die von dem in der Richtung nR einfallenden Lichte herrührenden ungewöhnlichen Strahlen vom Lothe so abgebrochen werden, dafs ungefähr die Hälfte von ihnen nicht mehr aus dem zweiten Prisma heraustreten kann, während die gewöhnlichen noch alle durchgehen; bei einem noch schieferen Einfallen wird ein noch gröfserer Theil der ungewöhnlichen Strahlen von den Seiten des Prismas absorbirt, so dafs bald gar keine ungewöhnlichen Strahlen zum Vorschein kommen.

Um das Gezeigte zu verdeutlichen, dient die Fig. 16 Taf. I, welche in vergröfsertem Maafsstabe und in richtigem Verhältnisse der Seiten [2]) ein, vom Mechanikus

1) Innerhalb dieses Streifens selbst bemerkt man in einigen Prismen ganz deutlich mehrere schwarze Linien; sie entstehen ohne Zweifel durch die Interferenz der unmittelbar durchgehenden mit den mehrere Male innerhalb der parallelen Schicht des Canadabalsams reflectirten Strahlen.

2) Die Winkel des Prismas α und β ergeben sich unmittelbar aus den

Hirschmann angefertigtes Prisma darstellt. $bca'c'$ stellt die parallele Schicht des Canadabalsams dar; Os bezeichnet die von dem in der Richtung nR einfallenden Strahle herrührenden mehr brechbaren gewöhnlichen Strahlen, welche von der Schicht des Canadabalsams noch total reflectirt werden, und Or die weniger brechbaren gewöhnlichen Strahlen, welche schon durchgelassen werden [1]). E ist die Richtung der ungewöhnlichen Strahlen. Man sieht, daſs die ungewöhnlichen Strahlen, welche von den auf die Hälfte nb der Fläche ab in der Richtung nR einfallenden herrühren, nicht aus dem Prisma heraustreten können, und daſs von noch schiefer einfallenden herrührende ungewöhnliche Strahlen noch in gröſserem Verhältniſs von der Kante bb' absorbirt werden, — und deswegen die Intensität der gewöhnlichen, in dieser Richtung austretenden Strahlen bei weitem gröſser ist, so daſs das gewöhnliche Bild in diesem Gesichtsfelde als vorherrschendes erscheint. — Davon kann man sich auch dadurch überzeugen, wenn man durch das Prisma eine schwarze, auf weiſsem Papier gezogene Linie betrachtet. Im Gesichtsfelde innerhalb der Streifen B und R giebt sie nur ein einziges (und zwar ungewöhnliches) Bild; wenn man aber das Prisma so neigt, daſs der röthliche Streifen mit der Linie zusammenfällt, so erscheint auch das andere (gewöhnliche) Bild; bei der gröſseren Neigung wird das erste schwächer und schwächer, und

oben angeführten Messungen und aus der Gränze der totalen Reflexion für die gewöhnlichen Strahlen am Canadabalsam; für α in dem aufgezeichneten Prisma bekomme ich als Mittel aus acht, einige Minuten von einander abweichenden Beobachtungen 68° 6',5; für β 91° 55'. (Nach der oben erwähnten Beschreibung muſs der Winkel α 68° betragen.) Die Richtnng der Strahlen im Innern des Prismas ist nach der strengen Berechnung aufgezeichnet.

1) Die Punktirten Linien Or sind die mehrere Male innerhalb der Schicht des Canadabalsams reflectirten Strahlen, welche die Entstehung der oben erwähnten schwarzen Linien bewirken.

verschwindet gänzlich, während das zweite fast unverändert bleibt.

Der blaue Streifen in den Prismen, in welchen die Newton'schen Ringe nicht zum Vorschein kommen, rührt von den ungewöhnlichen Strahlen her, welche im Innern des Prismas so gebrochen werden, dafs nur die mehr brechbaren, nämlich die violetten und die blauen Strahlen heraustreten können, indem die weniger brechbaren nämlich die rothen, von den undurchsichtigen Seiten des Prismas absorbirt werden, wie es in der Fig. 17 Taf. I gezeichnet ist, wo die Strahlen *Es* noch durchgehen und die Strahlen *Er* von der Seite des Prismas *aa'* verhindert werden. Dieses bestätigt sich noch dadurch, dafs in dem Felde des gewöhnlichen Bildes in der sehr schiefen Richtung, wie etwa *nB'*, man auch einen blauen Saum sieht, welcher entsteht von den gewöhnlichen Strahlen, die so gebrochen werden, dafs nur auch die mehr brechbaren Strahlen, wie *Os*, zum Vorschein kommen, indem die weniger brechbaren, wie *Or*, von der Seite *bb'* gehemmt werden.

In den Prismen, in welchen die Newton'schen Ringe vorkommen, sieht man wie dieselben sich ausbreiten und die Bildung des blauen Streifens hervorbringen, so dafs dieser Streifen in ihnen nichts anderes als der erste Newton'sche blaue Ring ist, und das matte ungewöhnliche Gesichtsfeld aufserhalb desselben das erweiterte weifse Centrum dieser Ringe (der Streifen zeigt, bei der näheren Betrachtung, aufser der blauen, auch andere Farben, welche in den Newton'schen Ringen nach einander folgen). Der blaue Streifen, welcher in anderen vorkommt und dessen Entstehung eben erklärt ist, wird in ihnen von dem dunkeln Ringe, der nach dem blauen unmittelbar folgt, gänzlich bedeckt, und kommt nicht zum Vorschein.

Die An- und Abwesenheit der Newton'schen Ringe in verschiedenen Prismen erklärt sich durch verschiedene

Dicke der Canadabalsamschicht, und es ist klar, dafs die gröfsere Dicke vortheilhafter ist, indem sie die Bildung der Newton'schen Ringe verhindert; nur mufs sie nicht gewisse Gränzen überschreiten, damit nicht zu viel Licht durch die unvollständige Durchsichtigkeit desselben verloren geht.

Es geht aus den vorhergehenden Betrachtungen hervor, dafs der Zweck, welcher durch das Nicols-Prisma erreicht werden soll, nämlich die Isolirung der ungewöhnlichen Strahlen von den gewöhnlichen, nur durch den Canadabalsam und durch die passende Gröfse des brechenden Winkels aba' (Fig. 14 Taf. I.) des ersten Prismas bewirkt wird; das zweite Prisma dient nur dazu, um die austretenden Strahlen wieder in die parallele Lage mit den einfallenden zu bringen und dadurch den Chromatismus zu verhindern. Man kann also den Flächen ab und $a'b'$ jede beliebige Neigung gegen die Kanten aa' und bb' geben, und man braucht dabei nichts weiter, als jedesmal die brechenden Winkel aba' und $b'a'b$ so abzuändern, dafs die gewöhnlichen Strahlen unter Winkel auf den Canadabalsam fallen, welche innerhalb der Gränze der totalen Reflexion liegen. Anstatt Canadabalsam kann man auch eine andere flüssige Substanz nehmen, z. B. Terpenthinöl, dessen Brechungsindex auch zwischen dem gewöhnlichen und dem ungewöhnlichen des Kalkspaths liegt. In jedem Fall ist es sehr leicht zu berechnen, welchen Werth der brechende Winkel des Prismas haben mufs, damit von den Strahlen, die sehr wenig gegen die Kanten aa', bb' geneigt sind, die gewöhnlichen totale Reflexion erleiden.

Zum Schlufs will ich die Werthe angeben, welche der brechende Winkel des Prismas haben mufs, wenn man anstatt Canadabalsam Terpenthinöl nimmt, wodurch das Prisma bei derselben Breite kürzer wird, was für mehrere Versuche vortheilhafter ist. Wenn die brechende Fläche ab die natürliche ist, welche mit der Kante

aa' den Winkel von 71° macht, so mufs der brechende Winkel *aba'* ungefähr 84° betragen; wenn aber die brechende Fläche senkrecht auf die Kante geschliffen ist, so mufs der brechende Winkel 71° betragen, damit von den wenig, gegen die Kanten *aa'*, *bb'* geneigten Strahlen die gewöhnlichen total reflectirt werden und nur die ungewöhnlichen durch das Prisma durchgehen.

Bei Canadabalsam würde in beiden Fällen der brechende Winkel um 6° gröfser seyn.

In der Fig. 18 Taf. I sind die mit Terpenthinöl zu construirenden Prismen in ihrer natürlichen Gröfse im Durchschnitt (in der Richtung des Hauptschnitts des Kalkspaths) dargestellt.

XIII. *Der Indianer Sommer in Nord-Amerika, verglichen mit gewissen Witterungserscheinungen Mittel-Europas;* *von C. H. W. Mahlmann.*

In den letzten Jahren hat die Erscheinung des »Indianer-Sommers (*Indian Summer*) die Aufmerksamkeit der Meteorologen in Nord-Amerika in höherem Grade auf sich gezogen, und sie ist interessant genug, um aus den dort angestellten Beobachtungen [1]), bei dem gehobenen Stande unserer meteorologischen Kenntnisse, durch kritisches Ausscheiden des Nebensächlichen und Irrigen in den nicht überall klaren nnd bestimmten Darstellungen der amerikanischen Physiker dem Versuch einer richtigen Erklärung den Weg zu bahnen. — Der Indianer Sommer besteht in einem eigenthümlichen periodisch wiederkehrenden Ansehen und einer besonderen Beschaffenheit

1) Besonders Sill. *Am. Journ. Vol. XXVII* und *XXX*.

heit der Atmosphäre, welche alljährlich in allen Breiten zwischen dem oberen See (F. Brady) bis Jefferson Barracks (Missuri), und wohl noch südlicher zu Ende October und im November eintritt; nach O. hin ist mir ihre Wiederkehr bis Neu-England und Ober-Canada bekannt geworden. Dann hat die Atmosphäre ein getrübtes, schwach nebliges Ansehen und der Himmel zeigt bei seiner eigenthümlichen matten Färbung eine auffallende Röthe; dabei fällt kein Regen und die Temperatur *soll* für die Jahreszeit unverhältnifsmäfsig erhöht seyn, woher vielleicht der Name Sommer entsprungen. Warum derselbe den Zusatz Indian führt, ist nicht auszumachen. In Neu-England geht die Tradition, dafs er vom Vorherrschen des SW. Windes in dieser Zeit herrühre, von welchem die Indianer glaubten, dafs er ihnen von ihrem in dieser Gegend residirenden guten Gotte Coutantowit als eine besondere Gunstbezeugung gesandt werde. Nach Anderen ist der November die eigentliche Jagdzeit der Indianer, welche im weiteren Sinne schon nach der Ernte mit den von N. kommenden Zugvögeln, deren Wanderungen im Neuen Continente weit allgemeiner sind, als in Europa unter demselben Parallel, beginnt; erst im November geht es auf die Winterjagd. Fragt man den Indianer im Herbste, wann er zu seinem Jagdboden gehe (so drückt sich der Anglo-Amerikaner aus), so erwiedert er: »Wenn unser Herbstsommer kommt,« oder, »wenn der grofse Geist uns unsern Herbstsommer sendet;« damit meint er eben die Zeit, welche wir den Indianer Sommer nennen. Diese milde Zeit im November tritt nach den höchst merkwürdigen kalten Regenschauern ein, welche jeden Herbst, — wahrscheinlich analog den Regenzeiten in Süd-Europa (S. Hrn. Dove's Abhandl. in diesen Ann. Bd. XXXV), und daher vielleicht von hoher Wichtigkeit für die Ansicht vom Einflufs des europäischen Alpensystems auf den niedersinkenden Passat, — einfallen, und von Ende des Septembers bis Mitte

Octobers etwa anhalten, wo endlich die trockenkalten nördlichen Winde einiges Uebergewicht über die südlichen zu gewinnen scheinen. Auf diese Regenzeit folgt nun, oft im October, gewöhnlich aber erst im Nov. die Zeit, welche man in ganz Nord-Amerika mit jenem Namen belegt; gegenwärtig versteht man darunter im engeren Sinne eine kürzere Zeit im Spätherbst, in welcher der Himmel zwar heiter, aber nicht reinblau ist, sondern ein auffallend dunstignebliges Ansehen hat; dann friert es schon in den Nächten, während am Tage die Sonne noch eine sehr angenehme Wärme bringt, und das Wetter mild für die Jahreszeit genannt zu werden verdient.

Auch bei uns pflegt sich alljährlich eine ähnliche Erscheinung, der sogenannte Nachsommer, zu zeigen; aber obgleich derselbe im Munde des Volkes mit den sonderbarsten Namen bezeichnet wird, und nicht etwa ein Localphänomen ist, denn er ist auch in Frankreich und Italien, unter dem Namen: (kleiner) St. Martins-Sommer, bekannt; so wird man vergebens unsere wissenschaftlichen Lehrbücher und Schriften über Klimatologie durchblättern, um darüber näheren Aufschlufs zu erhalten. Gerade so geht es in Amerika, obwohl dort Jedermann diese Zeit genau kennt. Dafs aber das Phänomen bei uns wahrscheinlich weniger regelmäfsig und anhaltend ist, kann nichts Auffallendes haben, wenn wir erwägen, dafs die Witterung in unserem, dem oceanischen Klima schon ein wenig entrückten Vaterlande ein wahres Bild der Veränderlichkeit abgiebt, und nicht ganz unpassend »*das Aprilwetter der ganzen Welt*« genannt worden ist; während im nördlichen Amerika alle Witterungsveränderungen eine gröfsere Regelmäfsigkeit zu behaupten, und selbst der Wind und der Barometerstand deutlicher als bei uns das von Hrn. Dove aufgestellte Drehungsgesetz zu befolgen scheinen, so dafs man schon früher von wahren Moussons dort hat sprechen können. Daher ist es denn wohl nicht gewagt anzuneh-

men, dafs auch der Nachsommer in Amerika ein bestimmteres und auffallenderes Gepräge trage, als in unserem Continente.

Wir wenden zuerst unsern Blick auf die Hauptursachen dieser Erscheinung in der neuen Welt, welche in so hohen Breiten (südl. vom 40sten bis etwa zum 50sten Grad n. Br.) durch ihre Regelmäfsigkeit in Erstaunen setzen mufs. Es sind sehr verschiedene Umstände von den Amerikanern herbeigezogen worden, um diese eigenthümliche Periode der Witterung zu erklären; ich beschränke mich darauf, das Wichtigere daraus hervorzuheben und zu beleuchten, um zu entscheiden, in wie weit die in Europa erhaltenen Resultate jene bis jetzt fast nur hypothetischen Ursachen zu verificiren geeignet sind.

Ein ungenanntes Mitglied der Maryland-Academy zu Baltimore, welcher in dieser über den Indianer Sommer einen Vortrag hielt (Sill. *Vol. XXVII*) führt an, dafs die Hauptursache eine regelmäfsige und in weiter Ausdehnung eintretende Temperaturänderung sey, welche er mit der Bildung von *feuchten* Nebeln in Zusammenhang setzt; ferner wirke dabei das Vorwalten gewisser eigenthümlicher Winde. Im östlichen Theile jenes Continents ist bei nordwestlichen Winden die Atmosphäre trocken und durchsichtig, während östliche und südliche Winde Trübung der Luft und häufige Nebel an den Küsten verursachen; daher rühre nun die Röthung der Atmosphäre etc. Leider fehlt es uns noch immer an *detaillirten* Witterungsjournalen aus den Vereinigten Staaten, um diefs Verhalten der Windrichtung in jener Zeit bestätigen oder widerlegen zu können; dazu kommt noch der Umstand, welcher Berücksichtigung verdient, dafs im Herbst der Wind dort sehr veränderlich scheint, so dafs Irrungen in den Angaben über den *vorherrschenden* Wind zu dieser Zeit leichter möglich sind. In Neu-England soll dann der SW. vorherrschen, wäh-

rend Dr. Foot (Sill. *Vol. XXX*), der 16 Jahre lang den Wind beobachtete, — und mit ihm stimmen Lowell's meteorol. Register (1822 bis 1825) und Herrn Kämtz's Berechnungen ziemlich überein, — behauptet, daſs der Wind nicht eine mehr südliche, sondern eine mehr westliche und nordwestliche Richtung im November habe. Dieser Angabe widersprechen wenigstens nicht die Beobachtungen, welche das Verbreiten des Nebels aus den westlichen Gegenden nach O. hin ziemlich auſser Zweifel setzen. Aus den Untersuchungen von Hrn. Schouw und Kämtz, welche eine viel längere Reihe von Jahren an verschiedenen Orten in Europa in Hinsicht auf die Veränderung der Winddirection in Rechnung gezogen haben, ergiebt sich, daſs in *unserem* Continente der Herbst eine beträchtliche Zunahme der südlichen Winde, daher auch eine gesteigerte Temperatur bei wolkenlosem Himmel, oder den sogenannten Nachsommer zeigt. Wir lassen für jetzt also jene Behauptung auf sich beruhen, theils weil der Herbst wie der Frühling in den nordamerikanischen Freistaaten seltener heftige Winde, dagegen häufige Windstillen mit sich führen soll, theils weil wir die Trübung der Atmosphäre weiterhin als von trocknen Nebeln herrührend darzuthun uns im Stande glauben.

Veränderungen in der Lage der Luftschichten und andere Umstände, ja selbst die Elektricität, wie fast überall in der Meteorologie, werden mittelbar ebenfalls zu Hülfe genommen; wir wenden uns jedoch zu der summarischen Folgerung des anonymen Physikers aus der Wirkung jener Ursachen, daſs nämlich das neblige Ansehen der Atmosphäre bei einer angenehmen Tageswärme wesentlich mit einer Reduction der Temperatur zusammenhange. Die daraus entspringende Trübung, welche auf die untere Luftschicht bis einige 100 oder 1000′ Höhe beschränkt ist, soll nämlich von partiellen und langsamen Luftströmen aus S. und SO. herrühren, [illegible] auf kalte, trockne nördl. und

westl. Winde folgen. Nehmen wir nun selbst mit dem Verfasser an, dafs ein solcher feuchtwarmer Strom mit einem kalten nördlichen in Conflict träte, so ist es in der That unbegreiflich, wie dann die Temperatur abnehmen soll, während eine Nebel- oder Wolkenbildung unten gleichzeitig eintritt, in der höheren Region aber der Wind seine westl. oder nördl. Richtung behält, daher hier der Himmel trocken und wolkenlos bleibt. »Diefs ist nun genau der Zustand der Dinge während des Indianer Sommers.« (?) Bei *uns* pflegen die wärmeren Winde von *oben* herabzukommen; auch der Verfasser räumt diefs an einer Stelle ein, aber hier nimmt er dennoch zu der merkwürdigen Annahme seine Zuflucht, offenbar nur wegen seiner Hypothese von feuchten Nebeln, dafs sie dort (ausnahmsweise im Herbst!) die auffallende umgekehrte Eigenschaft besäfsen, welche mit den Gesetzen der Bewegung von Luftmassen von verschiedener Wärme und Dichtigkeit im vollkommensten Widerspruch steht.

So sind fast alle von den amerikanischen Gelehrten geäufserten Ansichten reine Hypothesen; bekanntlich liegt auch in Nord-Amerika die Meteorologie hinsichtlich der Berechnung ihrer Beobachtungsjournale in gar mancher Beziehung noch sehr im Argen, so dafs die verschiedenen Schriftsteller oft gerade entgegengesetzte Angaben aus denselben ziehen. Ist aber das Phänomen ein bis tief in's Innere allgemein bekanntes, so *könnte* gerade nach dem Aequinoctium die Ostküste andere Windverhältnisse zeigen, als die Binnenländer im Becken des Missisipi und Missuri im W. der Alleghanys; schon Volney machte darauf aufmerksam. — Was die angebliche Temperaturerhöhung in Rücksicht auf die Jahreszeit betrifft, so zeigt die Betrachtung des Ganges der jährlichen Wärme zu Salem nach den 45jährigen Beobachtungen Holyoke's, dafs dieselbe, wenigstens an diesem Orte, sich nicht bestätigt, und Foot scheint mir Recht zu haben, wenn er (a. a. O. p. 12) dagegen einwirft, dafs es nur

in Folge der Ruhe der Luft am Tage wärmer zu seyn scheint, was die Thermometer-Mittel keinesweges bestätigten.

Wir kommen nun zu dem merkwürdigsten Phänomen im Indianer Sommer, einem begleitenden, aber charakteristischen Kennzeichen dieser Jahreszeit, nämlich zu der auffallenden Röthe des Himmels, welche die Hauptveranlassung zu den oben berührten Hypothesen gegeben zu haben scheint. Nach unserer Ansicht, welche auch in Amerika Anhänger besitzt (z. B. Foot), ist dieselbe nichts anderes als eine Folge des Verbrennens von Pflanzen. Auch dort schreibt Foot den trocknen Nebeln die in dieser Zeit häufige Augenaffection (Sill. *Journ. Vol. XXX p.* 11, und *Vol. XXVII p.* 146), wie es früher Fincke gethan, zu, nicht aber wäſsrigen Nebeln, welche nicht schwer von jenen nach unseren Erfahrungen zu unterscheiden sind«; und warum fehlte denn jene dem Indianer Sommer so eigenthümliche Röthe dem Mai und Juni gänzlich, wo doch in Nord-Amerika eine neblige Atmosphäre noch häufiger ist als im November? Im Gegentheil beschreiben Foot und Atwater (Sill. *Vol. I* (2. *ed.*) *p.* 116) die Atmosphäre gerade zu dieser Zeit als ganz merkwürdig trocken, und jener fügt ausdrücklich hinzu, daſs das dunstige, räuchrige (smoky, siehe auch Hitchcock, Sill. *Journ. Vol. IV p.* 337) Ansehen immer verschwindet, sobald ein Regen erfolgt, wobei sich nach unserer Ansicht die Feuchtigkeit aller Rauch- und Staubtheilchen bemächtigt, welche bis dahin die Durchsichtigkeit der Luft getrübt haben; und wem fiele bei diesen Erfahrungen nicht unser Höhenrauch in heiſsen und trocknen Sommern ein? Nun regnet es jedoch im November in jenen Breiten, nach den mir vorliegenden meteorologischen Beobachtungen fast *am wenigsten* im ganzen Jahre; sollte man da nicht glauben, daſs, wenn *feuchte* Nebel bis zu mehreren 1000 Fuſs Höhe die Erde bedecken, sie nach einem Regen bald wiederkehren würden, wenn südliche Winde wochen-

lang neue Feuchtigkeit herbeiführen, wie das Mitglied der Maryland-Academy annimmt. — Die Verwechselung von feuchten und trocknen Nebeln dort kann aber nicht mehr Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dafs auch an den Küsten der Nordsee die trocknen Nebel aus den nahen Moorgegenden fälschlich von Gelehrten für Seedunst gehalten worden. Die ganze Erscheinung ist einfach aus der Gewohnheit der Indianer und Jäger abzuleiten, dafs sie, nachdem die Nachtfröste schon einen Stillstand in der Vegetation bewirkt und die meisten Pflanzen vertrocknet sind, auf ihren Winterzügen die Felder, Prairien und Sümpfe, oft selbst (wohl zufällig) Wälder in Brand setzen, und dafs sich dann die Luft mit einer ungeheuren Menge von Rauchtheilchen erfüllt, die sich bei der gröfseren Ruhe der Luft, der Seltenheit des Niederschlags etc. länger darin erhalten können [1]).

Wenn der trockne Nebel im mittleren Europa (doch selten in England), nach den Untersuchungen von Fincke, Egen, Brandes u. A., durch das Anzünden von Vegetabilien (besonders zu Ende des Frühlings) oder durch Waldbrände erzeugt, oder vielleicht durch vulkanische Eruptionen (1783) veranlafst wird, so erhält unsere Annahme, dafs auch im NO. der Vereinigten Staaten und der englischen Colonien in Nord-Amerika das Verbrennen von Pflanzen diefs Phänomen hervorrufe, eine noch gröfsere Wahrscheinlichkeit, — nur dafs hier eben die Jahreszeit, wo der Höhenrauch eintritt, eine andere, als bei uns, nämlich das Ende des Indianer Sommers oder der Spätherbst ist, — wenn wir in Erwägung ziehen, dafs, und darin stimmen alle Beobachter überein (Volney, der Akademiker in Baltimore, Foot, Hildreth

1) S. über das Prairien-Brennen: Atwater in Sill. *Am. Journ. I. p.* 116; Well, ebend. *p.* 334; Hale, in den *Mem. of the Amer. Acad. Vol. IV p.* 398, und die oben angeführten Aut. in Sill. *Vol. XXVII* und *XXX*.

etc.) — nach den älteren Berichten der Einwohner diese Zeit 3 bis 4 Wochen, und um so länger, je weiter man nach W. vordrang (Well a. a. O.), dauerte, jetzt dagegen höchstens 14 und oft nur wenige Tage (z. B. 1836) anhält, und weniger regelmäfsig als sonst erscheint; und dafs endlich die Abnahme dieser milden Zeit im Jahre nicht plötzlich stattgefunden, sondern sich ganz allmälig eingestellt habe. Diefs scheint mir ziemlich sicher die Causalverbindung des trocknen Nebels mit der nach W. hin vordringenden Bodencultur und mit dem Zurückweichen der Aboriginer in's Innere des Continents bei fortwährender Verminderung ihrer Stämme und Anzahl nachzuweisen; dazu kommt noch, dafs sich die Indianer dem Lande westwärts vom Missuri mit einer sehr spärlichen Vegetation, welches ich mit dem Namen der *Steppenwüsten* zu bezeichnen vorgeschlagen, immer mehr nähern, also das Brennen der Prairien, und somit das Phänomen des Höhenrauchs nothwendig abnehmen *mufs*.

Dafs aber wirklich trockne Nebel in der neuen Welt im gröfsten Maafsstabe existiren, setzen die merkwürdigen Erfahrungen im November 1819 [1]) in einem grofsen Theile Nord-Amerikas fast aufser Zweifel: In Folge furchtbarer Feuersbrünste in den Waldungen südlich vom Ohio hatte sich ein, das Tageslicht verdunkelnder Nebel verbreitet, und eine chemische Analyse des schwarzen Regenwassers ergab Rufs als den einzigen fremden Bestandtheil darin. Solche Waldbrände gehören dort eben nicht zu den Seltenheiten [2]); und im Oct. 1825 (u. a. in M. Gregor *Br. Am. Vol. II*) brach z. B., nach einem in Europa wie in Amerika ungewöhnlich heifsen Sommer, der auch bei uns einen starken Höhenrauch (selbst im December) veranlafste, an den Ufern des Mi-

1) Hale a. a. O.; Montg. Martin, *Hist. of the Brit. Col. Vol. III*; u. a. (Kurze Notizen in Gilb. Ann. Bd. LXVII S. 187 u. 218.)

1) 1780: Cause in *Mem. of the Amer. Acad. Vol. I.*

ramichi einer der schrecklichsten Waldbrände aus, die in den Annalen der Weltgeschichte verzeichnet sind: Ueber mehr als 6000 engl. Quadratmeilen ergofs sich ein unermefsliches Feuermeer, während der mächtig erregte courant ascendant sich wie bei einer vulkanischen Eruption in schrecklichen Gewittern entlud. Ueber 10 Breitengrade dehnte sich dabei ein sehr dunkler Nebel nach Süden hin aus. — Man geräth wirklich in Erstaunen, dafs des Phänomens dort nicht viel häufiger Erwähnung geschieht! — Somit ist wohl die Existenz trockner Nebel in Amerika erwiesen. Bei dem Mangel an ausreichenden Beobachtungen will ich nur noch auf einige theoretische Betrachtungen über den Höhenrauch eingehen, in so weit dieselben nicht mit anerkannten physikalischen Beobachtungen oder den Resultaten der Beobachtung in Widerspruch stehen. Nach Egen's trefflichen Untersuchungen [1]) ist die Richtung und Stärke des Windes vom gröfsten Einflufs auf diefs Phänomen; dasselbe scheint in Amerika der Fall zu seyn. Besonders wichtig aber ist, unserer Ansicht nach, der Feuchtigkeitszustand der Luft. Es scheint völlig erwiesen, dafs der Haarrauch, wegen des Absorptionsvermögens der Kohle den Dampf der Atmosphäre zerstöre. Darin liegt sicherlich der Grund, wefshalb in Grofsbritannien, wo so ungemein viel Rauch- und Kohlentheilchen beständig in die Luft sich erheben, der Höhenrauch dennoch zu den Seltenheiten gehört: die immer feuchte Atmosphäre wirkt hier schnell niederschlagend, daher von dort, wie von Schweden her, das Meteor auf dem Continente selten wahrgenommen wird. Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht erblicken wir in dem Umstande, dafs auf dem Meere selbst das Phänomen sehr selten beobachtet worden; uns ist *kein* Fall bekannt, das Jahr 1783 ausgenommen, wo sich der Höhenrauch bis 50 Meilen vom Lande ab über den atlantischen Ocean erstreckte, und

1) Der Haarrauch. Essen 1836.

auch auf dem adriatischen und mittelländischen Meere bis Syrien hin zeigte. Um so auffallender ist es, daſs sich dieser Nebel, nach der allgemeinen Annahme, so weit hat über das Meer verbreiten können! Dieſs nöthigt zu der Annahme, daſs die Masse des ausgestoſsenen Rauches noch weit gröſser gewesen, als man sie ohnehin schon angeschlagen hat. — Zu welcher Art der merkwürdige Nebel im August 1831 gehört, der die Aufmerksamkeit der ganzen Welt auf sich zog, und dem von 1783 in vieler Hinsicht glich, ist noch nicht näher ermittelt worden; man beobachtete seine Verbreitung nach einander in Afrika, Süd-Ruſsland, Süd-Frankreich, Nord-Frankreich, New-York und auf den Virgins-Inseln, und zwar in dem kurzen Zeitraum von 14 Tagen!

Was den klimatischen Einfluſs des Höhenrauchs betrifft, so möchte wohl Niemand im Ernst daran zweifeln, daſs ein solcher, wenigstens auf beschränkteren Räumen stattfinden müsse. Am auffallendsten wird derselbe wohl, wegen seiner Erzeugung, bei der Wärme der Luft hervortreten, und ich gehe in Bezug auf Amerika noch näher darauf ein, da bei dem französischen Canadier und dem Akadier allgemein die Ansicht herrscht, daſs die Milde der Luft zur Zeit des Indianer Sommers von der Hitze der groſsen Feuerflächen, welche die Prairien im W. der Seen dann bilden, herrühre, während M^c. Gregor (a. a. O.) diese Meinung für ganz absurd erklärt, an der nur der gemeine Mann noch fest hange. — Auch bei uns ist viel darüber hin- und hergestritten worden; und doch können wir diesen Einfluſs nicht ganz von der Hand weisen, wenn es auch nicht möglich ist, denselben in einer numerischen Gröſse anzugeben, was eine interessante Aufgabe für den Meteorologen in der Zukunft werden kann. Ich verweise der Kürze halber auf Egen's Schrift, und begnüge mich, noch auf einen bisher, wie es scheint, ganz übersehenen Umstand aufmerksam zu machen. Es ist bekannt, daſs poröse Körper,

und namentlich die Kohle, also ebenfalls, wenn auch im geschwächten Grade wegen der feinen Vertheilung, der Höhenrauch, Gasarten einsaugt und comprimirt; vorzugsweise und in weit gröfserer Menge geschieht diefs bei den coerciblen Gasen, insbesondere beim Wasserdampf, mit dessen Condensation immer eine Wärme-Entwicklung verbunden ist. Ist die Gröfse derselben überhaupt auch noch nicht in Zahlenwerthen genau ermittelt, was seine bedeutenden Schwierigkeiten hat, da die Temperaturerhöhung zugleich von der Menge und der specifischen Wärme des absorbirten Gases und von der Schnelligkeit der Absorption abhängig ist; und ist auch noch weniger eine genauere Ermittlung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehaltes und der Wärme der Luft möglich gewesen, so ist doch so viel klar, dafs der trockne Nebel bei seiner grofsen Ausdehnung *nicht ganz ohne Antheil* an der jedesmaligen Temperatur der Zeiten seyn kann, in denen das Phänomen auftritt. Der gelehrte Engländer ist daher in seinem trefflichen Werke mit seinem Urtheil über den »absurden Volksglauben« gar zu voreilig gewesen.

Andere Einwirkungen des Höhenrauchs auf die Temperatur, theils durch die Trübung der Atmosphäre, theils mittelbar durch das Verscheuchen von feuchten Nebeln und Wolken, werden erst dann der Empirie ein weites Feld der Untersuchung eröffnen, wenn die Zahl und die Genauigkeit der Beobachtungen weniger zu wünschen lassen; und wenn wir auch nicht der Ansicht sind, dafs sich *bedeutende* Abweichungen in den mittleren Werthen ergeben werden, so scheint doch die Natur der Sache noch zu der Bemerkung aufzufordern, dafs der aufsteigende Luftstrom bei trocknen Nebeln (in ihrer Heimath) lebhafter, also die Temperatur der oberen Luftschichten verhältnifsmäfsig erhöht werden mufs.

Die Wirkung des Höhenrauchs auf den Barometerstand, theoretisch betrachtet, würde sich, wie aus dem

Obigen folgt, *mittelbar* in einer Veränderung des Gesammtdrucks der Luft am Barometer aussprechen, nur wird hier die Untersuchung beim Conflicte wechselwirkender Kräfte noch zusammengesetzter und schwieriger seyn. — Um die klimatologische Seite des Gegenstandes zu erschöpfen, wenden wir uns noch zur Feuchtigkeit der Luft. Sie wird höchst wahrscheinlich durch den Höhenrauch vermindert. Egen fand für Westphalen (a. a. O.) nach 5jährigen Beobachtungen (1826 bis 1830) am Psychrometer, daſs die Luft während dieses Phänomens immer ausnehmend trocken war, und die relative Feuchtigkeit betrug oft nur 50, im Mittel 60 Procent von dem zur gleichzeitigen Temperatur gehörenden Maximum des Wasserdampfgehaltes. Daher vermag auch wohl der trockne Nebel den Regen merklich zu vermindern; das Volk am Rhein sagt: der Haarrauch bringt Dürre, und eine allgemeine Annahme jener von dem Phänomen so häufig belästigten Gegenden ist, daſs selbst Gewitter dadurch vertrieben werden. Man hat darüber Rechnungen angestellt; aber sie erscheinen mir keinesweges entscheidend, da die, jedenfalls nicht sehr bedeutende Abweichung von der Witterung der benachbarten Länder nur aus Beobachtungsreihen *sehr vieler* Jahre zu ermitteln ist. Kohle, als ein besserer Leiter der Elektricität, muſs in Form von Rauch die Leitungsfähigkeit der Luft befördern; folglich wird die Gewitterbildung durch den Höhenrauch verhindert, oder schon vorhandene niedrigziehende Gewitter müssen dadurch geschwächt werden. Zeigt nun die Gewitterzahl in Gegenden, welche als Heimath des Phänomens erkannt sind, geringe Abweichungen, so dürfen wir ja nicht übersehen, daſs hier local durch einen stärkeren courant ascendant mehr Gewitter hervorgerufen werden müssen; und so kann hierdurch an der Zahl, vielleicht im Uebermaaſse, ersetzt werden, was die gewitterauflösende Kraft des Haarrauchs vermindert hat. Wir schlieſsen daher gerade umgekehrt: Wenn eben so viel Gewitter in Gegenden, welche der Sitz des

Phänomens sind, als in den benachbarten Ländern vorkommen, so dürfte diefs ein deutlicher Beweis seyn, dafs der Höhenrauch auf einen Theil der von anderwärts kommenden Gewitterwolken zerstreuend gewirkt hat.

Diefs wären die Hauptmomente, welche wir beim Höhenrauch im Allgemeinen, theils auf Erfahrung, theils auf theoretische Betrachtung gestützt, hervorzuheben beabsichtigten; und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs ein so grofsartiges Phänomen auf mannichfache und oft sehr zusammengesetzte Weise Einwirkungen auf seine Umgebungen auszuüben im Stande ist, deren nähere Erforschung sich in der Zukunft auf die bezeichneten Punkte besonders zu richten haben möchte; die Bestätigung der angegebenen wird einen neuen und wichtigen indirecten Beweis liefern für die Richtigkeit der schon ziemlich allgemeinen Ansicht vom Ursprunge des Phänomens. — Was sein Auftreten im nördlichen Amerika betrifft, so glauben wir, durch die beigebrachten Andeutungen zur Genüge erwiesen zu haben, dafs im Indianer Sommer unser sogenannte Höhenrauch, und *nicht feuchte Nebel*, eine Hauptrolle spielt; dafs ferner das Phänomen des trocknen Nebels auch in Nord-Amerika (wie auch in Rufsland) existirt, während Hrn. Muncke keine Beobachtung desselben im östlichen Europa, in Asien und Amerika bekannt geworden (Gehler's Wörterb. N. A. Th. VII. S. 42); und dafs wir endlich hierdurch immer mehr zu der Ueberzeugung geführt werden, dafs weder Elektricität auf ganz unbegreifliche Weise an dem Ursprunge dieses Nebels Theil habe, noch dafs wir mit Chladni zu rein hypothetischen kosmischen Staub- und Rauchmassen unsere Zuflucht nehmen müssen, so lange terrestrischer noch in hinlänglicher Fülle vorhanden ist, wenn wir auch gerade nicht *der* Ansicht beizupflichten geneigt sind, wonach der Haarrauch *gröfstentheils* aus Staub von Pflanzen, Saamen und ähnlichen hygroskopischen Substanzen besteht.

XIV. *Bereitung des Terpenthinölhydrats und einer noch näher zu bestimmenden, aus dem Terpenthinöle ausgeschiedenen Substanz; vom Apotheker J. Hertz.*

Man läfst durch Terpenthinöl Chlorwasserstoffgas so lange streichen, bis sich Kampher abzuscheiden anfängt, setzt dann das Durchstreichen des Gases noch eine kurze Zeit fort, läfst es eine Nacht, gut mit Eis oder Wasser abgekühlt, stehen, filtrirt den ausgeschiedenen Kampher, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so viel Wasser, dafs es einen Zoll hoch den Boden der Flasche bedeckt, und stellt die Flüssigkeit an einen Ort, wo sie nicht berührt wird. Nach einiger Zeit setzen sich Krystalle ab, entweder an den Seitenwänden des Gefäfses, oder sie schwimmen an der Oberfläche des Oels; es sind geschobene, mit vier Flächen zugespitzte, 4seitige Säulen. Diese Krystalle sind mitunter von weingelber, mitunter von weifser Farbe. Werden sie in absolutem Alkohol aufgelöst und in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man weifse, glänzende, durchsichtige Krystalle, mitunter von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll Gröfse. Sie zeigen einen vollkommenen, der Länge der Säule parallelen Durchgang der Blätter und eine doppelte Strahlenbrechung. Nach einer vorläufigen Untersuchung, die Hr. Prof. Mitscherlich so gütig war, auf meine Bitte, damit anzustellen, besteht diese Substanz aus $10C + 22H + 3O$, ist also wie das bereits von Dumas und Peligot untersuchte Terpenthinölhydrat zusammengesetzt.

2) Giefst man in eine Flasche, zu 15 bis 16 Theilen rectificirten Terpenthinöls, 1 Theil destillirtes Wasser, schüttelt es gut um und überläfst das Gemische der Ruhe, so sublimiren sich nach einiger Zeit über der Flüssigkeit an den Wänden des Gefäfses Krystalle, theils

als Nadeln, theils von derselben Krystallisation, wie die vorher beschriebenen. Die Menge war zu gering, um sie untersuchen zu können. Es läſst sich aber wohl mit Recht schlieſsen, daſs dieſs ein Terpenthinölhydrat ist.

3) Vermischt man gleiche Theile Alkohol und Terpenthinöl, setzt die Mischung in Eis, oder noch besser in Schnee, läſst anhaltend Chlorwasserstoffgas dadurch streichen, bis sich eine Masse weiſser Dämpfe entwickelt, die benzoëähnlichen Geruch verbreiten, fährt noch eine Weile damit fort, und setzt die braungefärbte, stark Chlorwasserstoffdämpfe ausstoſsende Flüssigkeit in Eis oder in Schnee, so sondert sich ein weiſser krystallisirter Körper anscheinend in Tafeln ab, welcher stets von einem flüssigen Oele begleitet ist. Dieser Körper wird aber selbst bei einer Temperatur von —5° bis 6° C. so schnell von der Flüssigkeit aufgelöst, oder in ein dickflüssiges, zu Boden sinkendes Oel verwandelt, daſs es kaum möglich ist ihn fest zu erhalten. Gieſst man aber die Flüssigkeit von der krystallisirten Masse schnell ab, und läſst letztere, indem man das Glas mit Schnee umgiebt, völlig abtröpfeln, so bleibt ein weiſses, sehr leichtes Haufwerk von Krystallen zurück, die den Geruch des Terpenthinöls behalten. Die Quantität ist aber, selbst bei angewendeten gröſseren Mengen, unbedeutend. Uebergieſst man hingegen die schnell von der Flüssigkeit getrennten Krystalle gleich mit absolutem Alkohol, so löst sich ein Theil davon unter Ausstoſsung von Chlorwasserstoffdämpfen auf, es sinkt das erwähnte schwerere Oel zu Boden, und eine krystallinische, blättrige Masse bleibt zurück, die man schnell an einem kühlen Orte abtröpfeln läſst und dann zwischen Löschpapier trocknet. Sie ist zerreiblich und fettig anzufühlen. Uebergieſst man das Oel mit absolutem Alkohol und setzt es in flachen Gefäſsen der Luft aus, so krystallisirt ein Theil der vorhin erwähnten Masse heraus. Man trennt diese durch bloſses Abgieſsen und Abtröpfeln von der Flüssigkeit, be-

handelt den Rückstand auf's Neue mit Alkohol, und verwandelt allmälig, bis auf einen geringen Rückstand eines braunen Oels, alle Flüssigkeit in diese feste Substanz, welche man zwischen Löschpapier trocknet. Beide Massen sind in kaltem und warmem Alkohol löslich. In flachen Gefäfsen krystallisiren aus der warmen, alkoholischen Flüssigkeit, selbst nach 3- bis 4facher Krystallisation, weifse Nadeln von schönem Seidenglanze, die keine Endspitzen zeigen und einen starken Gehalt von Chlorwasserstoff andeuten. Löst man diese wiederum in Alkohol auf und überläfst sie in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich das oben erwähnte Oel aus, in welchem Krystalle des sub 1 erwähnten Terpenthinölhydrats schwimmen. Ueber die Zusammensetzung dieses Oeles enthalte ich mich vorläufig alles Urtheiles, da ich diese Versuche bei einer günstigen Temperatur mit bedeutenden Massen zu wiederholen und auf gleich zusammengesetzte Oele auszudehnen gedenke. Ich begnüge mich daher mit der Anzeige dieser willkührlichen Bereitung des Terpenthinölhydrats und der Bereitung des andern Körpers.

1838. ANNALEN №. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Geognostische und physikalische Beobachtungen über die Vulkane des Hochlandes von Quito; von Alexander von Humboldt.*

(Vorgelesen in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 10. Mai 1838.)

Zweite Abhandlung [1]).

In einer ersten Abhandlung habe ich den Zusammenhang geschildert, in dem die Gestaltung des vulkanischen Hochlandes von Quito mit der, sich durch 60 Breitengrade gleichmäfsig wiederholenden Gliederung der Andeskette und ihrer Querjöcher oder Bergknoten steht. An diese allgemeine geognostische Schilderung reihte sich die Angabe der Mittel an, durch welche ich den Vulkan Rucu-Pichincha trigonometrisch mit dem Kirchthurm de la Merced (einem der wichtigsten Punkte der alten französischen Gradmessung) verbunden habe, und die Erzählung vom ersten, aber vergeblichen Versuche, an den Crater zu gelangen. Wie in der organischen Welt jedes tiefere Eindringen in den Entwickelungsgang und den Bau einzelner Organe neues Licht über das Ganze der Lebenserscheinungen verbreitet, so spiegelt sich auch gleichsam das gesammte vulkanische Erdenleben in dem treuentworfenen Bilde einzelner Feuerschlünde. Aus der Einsicht in das Besondere entspringt der Ueberblick des Ganzen, und je einfacher und unbefangener man das Beobachtete wiedergiebt, desto stärker tritt, durch die eigene, jeder Individualität inwohnende Kraft,

1) Die erste Abhandlung ist abgedruckt Bd. XXXX St. 2 S. 161 bis 193.

der Naturcharakter der Landschaft, das Bild der bald schlummernden, bald wieder erweckten Thätigkeit der tiefgespaltenen Erdrinde hervor. Diese Betrachtungen haben mich in der späten Bearbeitung meiner noch ungedruckten Tagebücher geleitet, und bei der grofsen Ausdehnung des festen Landes, das ich unter den verschiedensten Klimaten seit nun fast einem halben Jahrhundert zu durchwandern das Glück gehabt habe, wird die Ueberzeugung in mir um so lebendiger, dafs in der beweglichen Ordnung der Natur das Gesetzliche sich um so lichtvoller darstellt, als es an eine sorgfältige Schilderung der einzelnen Erscheinungen geknüpft ist.

Wenn man die nördlichste Gruppe der Vulkane von Süd-Amerika unter einem Blicke zusammenfafst, so gewinnt die in Quito oft ausgesprochene Meinung, dafs die vulkanische Thätigkeit sich in neueren Zeiten innerhalb jener Gruppen von Norden gegen Süden fortbewegt hat, einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit. Doch nicht sowohl um diese Meinung fester zu begründen, als vielmehr um die Lage der noch offenen Feuerschlünde genauer zu erörtern, mögen hier die übersichtlichen Betrachtungen folgen, welche eine, auf Messungen und astronomische Beobachtungen gegründete Kenntnifs der Cordilleren und ihrer Verzweigungen darbieten. Die äufsersten Punkte der Gruppe, zu der das Hochland von Quito gehört, sind der Vulkan Sangay und der Paramo de Ruiz. Trachyt-, Melaphyr- und Andesit-Gestein ist zwar auch aufserhalb dieser Gruppe hier und da sporadisch ausgebrochen, aber Eruptionen glühender Schlakken, Rauchsäulen und heifse Dämpfe (Abstufungen des noch thätigen inneren Wirkens der Erde) haben sich, in neueren historischen Zeiten, nur zwischen 2° südlicher und 5° nördlicher Breite gezeigt. Diese berühmte vulkanische Zone hat also nur die Länge von Messina bis Venedig. Von ihrer nördlichen Grenze, das heifst, von dem rauchenden Paramo de Ruiz an, dessen neue

Entzündung im Jahre 1829 von St. Ana und Marmato aus, also östlich und westlich von der mittleren Cordillere, gleichzeitig beobachtet wurde, bis (über den Isthmus von Panama hinüber) zum Anfang der vulkanischen Gruppe von Costa Rica [1]) und Guatemala findet sich, auf einer Ausdehnung von 4½ Breitengraden, ein zwar von Erdstöfsen oft erschüttertes, aber von Ausbrüchen bisher freies Land. Zu diesem gehören der nördliche Theil von Cundinamarca, Darien, Panama und Veragua. Eine bogenförmige Krümmung des Continents giebt dieser Mittelzone 140 geographische Meilen Länge. Anders ist es gegen Süden. Der vulkanfreie Zwischenraum, welcher die zwei furchtbar-thätigen Gruppen von Quito und Bolivia oder Alto-Peru von einander trennt, ist zwei Mal gröfser als der vulkanfreie Zwischenraum im Norden, von Ruiz bis Costa-Rica. Vom Tunguragua und Sangay (Br. 1° 59' Süd) an bis zum Charcani (Br. 16° 4' Süd) nordöstlich von Arequipa [2]) kennt man keinen brennenden Vulkan. Dieser Abstand ist gröfser als der Abstand von Messina bis Berlin. So complicirt und verschiedenartig mufs in einer und derselben Gebirgskette das Zusammentreffen von Umständen gewesen seyn, von welchen die Bildung permanent offener Spalten abhängt. Zwischen den Gruppen von

1) Die Vulkane von Costa Rica hat uns erst ganz neuerlichst der Oberst Don Juan Galindo in seiner Skizze von Central-Amerika kennen gelehrt. Oestlich von den hohen Gebirgsrücken von Costa Rica liegen die Vulkane: Irasu oder Carthago, Turrialva und Chirripo; westlich die Vulkane: Barba, Votos, Erradura und Miravalles. Irasu hat einen furchtbaren Ausbruch 1723 gehabt; man glaubt, dafs es der erstere war. Der südlichste Vulkan der sieben, welche Galindo nennt, ist Barba, nach seiner Karte, Br. 9° 30' (*Journal of the Geogr. Soc. Vol. VI P. II p.* 128). Giebt es nordöstlich vom Golfo Dulce einen *Vulkan de Barua*, den Brué aufführt? Galindo kennt dort blofs einen Rio Varu zwischen Terrava und Balsar, keinen Vulkan Barua.

2) Leopold de Buch, *Description physique des Iles Canaries, p.* 482.

Trachyt-, Dolerit- und Andesit-Bergen, durch welche die vulkanischen Kräfte thätig werden, liegen Strecken, zwei Mal so lang als die Pyrenäen, in denen Granit, Syenit, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Conglomerate und Kalkstein (nach Leopold von Buch's Untersuchungen der von mir mitgebrachten Petrefacten, alte Kreide und vielleicht Juraschichten) herrschen. Allmäliges Häufigerwerden von Labrador —, Pyroxen — und albithaltigen Formationen verkündigt in den Cordilleren dem aufmerksamen Reisenden jeglichen Uebergang der in sich abgeschlossenen, friedlicheren, metallreicheren Zone, in die, noch frei mit dem Innern des Erdkörpers communicirenden Regionen.

Indem ich die vulkanische Gruppe, zu der das Hochland, das heifst der grofse gemeinsame Heerd der Vulkane von Quito gehört, als die nördlichsten des südamerikanischen Continents bezeichne, erinnere ich, so weit der jetzige Zustand unserer topographischen Kenntnisse es erlaubt, an die Reihefolge der Punkte, welche von Norden nach Süden, zwischen den Bergknoten von Antioquia und Assuay, zwischen den Parallelen von Honda und Guayaquil, die frischesten Spuren von Ausbruchsphänomenen und allgemeiner vulkanischer Thätigkeit darbieten: Rücken des Paramo de Ruiz (Br. ungefähr 4° 57′ N.); Kegelberg von Tolima nach trigonometrischer Messung 17190 Fufs hoch, vielleicht der höchste Berg des Neuen Continents nördlich vom Aequator, dessen grofse Eruption vom 12. März 1595 erst vor Kurzem, durch ein aufgefundenes Manuscript des Historikers von Neu-Granada, Fray Pedro Simon, bekannt geworden ist (Br. 4° 46′ N.); Quebrada del Azufral im Andes-Pafs von Quindiu, ein perpetuirlicher Ausbruch heifser Schwefeldämpfe in Glimmerschiefer, und deshalb um so merkwürdiger; Purace bei Popayan (13650 Fufs, Br. 2° 20′ N.); der Vulkan von Pasto (12620 Fufs, Br. 1° 11′ N.); El Azufarl, Cum-

1) Roulin in meinen *Fragmens asiatiques*, p. 154 und 600.

bal (14717 Fufs, Br. 0° 53′ N.) und Chiles in der Provinz de los Pastos; endlich in dem eigentlichen Hochlande von Quito die nicht erloschenen Vulkane: Pichincha, Cotopaxi, Tunguragua und Sangay. Die Vertheilung von dampf- und feuerausstofsenden Spalten in der Verzweigung der Andes ist aber dergestalt, dafs da, wo nördlich vom Bergknoten von Popayan die Kette sich in drei Zweige theilt, die Vulkane der mittleren Cordillere, also nicht der, der Meeresküste näheren zugehören. Südlich von jenem Bergknoten, der zugleich die nahen Quellen des Magdalenen- und Cauca-Stromes enthält, da wo die Andeskette nur zwei parallele Ketten bildet, liegen die drei Vulkane der Provinz de los Pastos, und Pichincha, an dessen Fufs Quito gebaut ist, auf dem westlicheren, Cotopaxi, Tunguragua und Sangay auf dem östlicheren Zweige oder demselben nahe. Gröfsere Meeresnähe bestimmt demnach hier nicht, wie in Bolivia und Chili, die Localität der Ausbruchsphänomene. In der Hochebene von Quito sind seit den letzten hundert Jahren die thätigsten und am meisten gefürchtetsten Vulkane, die gegen Osten und Süden gelegenen. Cotopaxi, Turguragua und Sangay, letzterer gewöhnlich der Vulkan von Macas genannt, und zwischen 1739 und 1745 fast ununterbrochen speiend, wie Stromboli und einst Massaya [1]), gehören der meerferneren Cordillere zu. Sangay, über 16000 Fufs hoch, ist sogar in der Ebene am östlichen Fufs der östlichsten Cordillere, 4 geogr. Meilen von derselben entfernt, ausgebrochen, zwischen der Quelle des Rio Morona und dem rechten Ufer des Pastaza. Ja zwei vom Meere noch entferntere und noch östlichere Beispiele vulkanischer Thätigkeit habe ich in meiner General-Karte der Andeskette angegeben, nämlich den *Vulkan de la Fragua,* bei Santa Rosa (Br. 1° 47′ N.), welchen die Missionäre des Caqueta, wenn sie von dem Franciscanerkloster la Ceja kommen,

1) Gomara, *ed. de Saragoza* 1553, *fol. CX*, *b.*

ununterbrochen [1]) rauchen sehen, und den *Guacamayo* in den Llanos (Ebenen) de San Xavier der Provinz Quixos [2]). Nach Itinerarien und Combinationen, welche sich auf astronomische Beobachtungen gründen, finde ich den Abstand des Guacamayo von Chillo, dem anmuthigen Landsitze des Marquès de Selvalegre, in gerader Richtung 18 Meilen, und doch habe ich einmal Wochen lang in Chillo, fast zu jeder Stunde, den unterirdischen Donner, oder, wie die Eingeborenen sagen, „das Brüllen" (*los bramidos*) des Guacamayo vernommen.

Die jetzige, schon oben erwähnte, wenigstens scheinbare Concentration der vulkanischen Thätigkeit im Süden der Hochebene von Quito, zwischen den Parallelen des Cotopaxi und Sangay, verglichen mit der Häufigkeit der Ausbrüche des Pichincha im 16ten Jahrhundert, hat die Meinung von der progressiven Wanderung jener Thätigkeit von Norden nach Süden erzeugt. Diese Meinung fand ihre Bestätigung in dem furchtbaren Ereignifs der Zerstörung von Riobamba (der Catastrophe vom 4ten Februar 1797, welche in einem so sparsam bevölkerten Lande 30000 Menschen das Leben kostete). Ein Bergvolk, das zwischen einer doppelten Reihe von Feuerschlünden lebt, hat sich aus wahren und falschen Beobachtungen Theorien gebildet, denen es eben so hartnäckig anhängt, als den seinen der wissenschaftliche Beobachter. Um die durch Erdbeben zerstörten Städte nicht an denselben Punkten wieder aufzubauen, sucht man nach trüglichen Kennzeichen eine Gegend, unter der das Gestein, wie man zu sagen pflegt, »ausgebrannt, und das Brennmaterial, der Schwefel (*los solfos*), verzehrt ist,« wo die Dämpfe nicht mehr nach einem Ausgang streben. Die Schlünde der Vulkane (*las calderas*) werden, nach diesem alten Volksglauben, sehr richtig als *Sicherheits-Ventile* grofser

1) *Relat. hist. T. II p.* 452.

2) Mein Atlas, *n. X.*

unterirdischer Dampfbehälter betrachtet, ganz wie schon Strabo thut, wenn er der in Sicilien seltener gewordenen Erdbeben erwähnt [1]). »Das Unglück der furchtbaren Erschütterung vom 4ten Februar 1797 würde nicht erfolgt seyn, hörte ich oft wiederholen, wenn der Gipfel des Chimborazo sich geöffnet, wenn Tunguragua oder Cotopaxi gespien hätten, wenn die Erde sich der Dämpfe hätte entledigen können« (*desahogarse de los vapores*) [2]). Eben diese Einsicht in den Zusammenhang der Erscheinungen sollte aber auch die Einwohner daran erinnert haben, dafs Erdstöfse äufserst selten auf einen kleinen Erschütterungskreis beschränkt sind, dafs sie fast immer als Wirkung sehr entfernter Ursachen auftreten. Wenn in einem neuerwählten Wohnsitze (und zu solchen Städtewanderungen ist das ganze Spanische Amerika sonderbar geneigt) man sich eine Zeit lang völlig

1) Der geistreiche Geograph von Amasea, nachdem er von der Trennung von Sicilien und Unteritalien durch Erdbeben gesprochen hat, fügt folgende Betrachtung (*lib. VI p.* 258 *Cas.*) hinzu: „jetzt zwar, sagt man, seitdem die Mündungen (des Aetna) geöffnet sind, durch welche das Feuer emporbläst und seitdem Glühmassen und Wasser hervorstürzen können, wird das Land am Meeresstrande nur selten erschüttert. Damals hingegen, als noch alle Ausgänge auf der Oberfläche verstopft waren, bewirkten Feuer und Luft, unter der Erde eingeschlossen, heftige Erschütterungen, die Erddecken aber wichen endlich der Gewalt der (unterirdischen) Winde. Zerrissen nahmen sie von beiden Seiten das Meer auf. Einige Inseln sind Bruchstücke des festen Landes, andere sind aus dem Meere, wie noch jetzt sich zuträgt, hervorgegangen. Denn die Hochseeinseln (die weit hinaus im Meere liegenden) wurden wahrscheinlich aus der Tiefe emporgehoben; hingegen die an Vorgebirgen liegenden und durch eine Meerenge getrennten scheinen (vernunftgemäfs) dem Festlande abgerissen." (Groskurd.)

2) Dieselben Ansichten hatte das römische Alterthum. *Neque aliud est in terra tremor quam in nube tonitruum. Nec hiatus aliud, quam cum fulmen erumpit, incluso spiritu luctante et ad libertatem exire nitente.* Plin. II, 79. Der Keim zu allem, was in neueren Zeiten über die Ursachen der Erdbeben gesagt worden ist, findet sich bei Seneca (*Nat. Quaest. VI*, 4—31).

sicher geglaubt, und plötzlich wellenförmige Erschütterungen gespürt werden, so schwindet alles Vertrauen zu der gepriesenen Unbeweglichkeit eines Bodens, auf dem der Neubau von Kirchen und Klöstern vielleicht noch nicht einmal vollendet ist; man verwünscht dann die sogenannten *Erfahrenen*, die *Praktiker* (*Expertos*), auf deren Rath die Translation geschehen ist, und sehnt sich nach den Trümmern der alten Heimath zurück, weil dort »durch die letzte grofse Catastrophe alles ausgetobt habe, weil alle brennbare und elastische Materie consumirt sey.« Ein solches Schwanken der Volksmeinung, Folge geognostischer Phantasien, habe ich in der neuen Stadt Riobamba erlebt, die in der ungeheuern Bimstein-Ebene von Tapia, am Fufs des ausgebrannten Colosses Capac Urcu [1]) verlegt war. Heftige Erdstöfse, begleitet von ungewöhnlich krachenden, intermittirenden, unterirdischen Donnerschlägen weckten uns aus dem Schlafe. Es war die erste Erschütterung, die man dort fühlte, und mit diesem Gefühl verschwand der Glaube an die Nützlichkeit des neuen Anbaues. Es ist eine seltsam-kühne Anforderung, sich in einem vulkanischen Lande vor Erdstöfsen, wie vor Lavaströmen sichern zu wollen. Die letzteren sind auf dem Hochlande von Quito nicht zu fürchten, und vor dem Erdbeben kann selbst vieljährige Erfahrung der Ruhe keine absolute Sicherheit gewähren, da man, nach genauen von mir gesammelten Beobachtungen, neue unterirdische Communicationen sich eröffnen und das Erdbeben gleichsam *fortschreiten* sieht. Die Erschütterungskreise erweitern sich bisweilen dergestalt nach einer Explosion von aufserordentlicher Stärke, dafs in gewissen Richtungen, von dieser Epoche an, entfernte Punkte, die vorher völlig ruhig blieben, regelmäfsig mitschwingen.

Zahlreiche Beispiele bezeugen, dafs Vulkane, nach

1) Nach der Tradition und einigen Anzeigen der Gestaltung im zertrümmerten Gipfel einst weit höher als der Chimborazo.

scheinbarem, mehr als hundertjährigem Frieden [1]), selbst wenn schon das Innere der Crater-Wände mit Vegetation bedeckt ist, urplötzlich wieder zu speien beginnen. Speculationen über die Wanderung vulkanischer Thätigkeit und die Richtung ihrer fortschreitenden Kraft-Aeufserungen sind daher so ungewifs, als für ächt vulkanische Gruppen die Classification in thätige und erloschene Feuerberge. Während dafs jetzt die südlichsten Kegelberge des Hochlandes von Quito, Tunguragua und Cotopaxi, zu ruhen scheinen (von dem letzten erlebte ich den donnernden, weit in der Südsee vernehmbaren Ausbruch im Februar 1803), hat sich, gerade an dem entgegengesetzten nördlichen Ende derselben Gruppe, der Paramo de Ruiz entzündet. Seine hohe Rauchsäule wird nun schon 9 Jahre lang ununterbrochen in Entfernungen von 15 bis 16 geogr. Meilen gesehen. Dafs aber in solchen Gruppen von *Reihen-Vulkanen*, trotz ihrer grofsen Ausdehnung, die äufsersten Glieder durch unterirdische Communicationen mit einander verbunden sind, dafs nach Seneca's [2]) trefflichem alten Ausspruche: »der Feuerberg nur der *Weg* der tiefer liegenden vulkanischen Kräfte ist,« hat sich, wie ich an einem anderen Orte gezeigt [3]), in einer denkwürdigen Erscheinung zu Anfang dieses Jahrhunderts manifestirt. In der Stadt Pasto sah man am 4ten Februar 1797 an dem Morgen, wo 50 Meilen südlicher die Stadt Riobamba durch ein furchtbares Erdbeben zerstört wurde, die Rauchsäule plötzlich verschwinden,

1) Unter Nero (Seneca, *Epist.* 79) war man in Rom schon geneigt, den Aetna in die Klasse allmälig verlöschender Vulkane zu setzen, und später behauptete Aelian (*hist. VIII*, 11) sogar, die Seefahrer fingen an, den einsinkenden Gipfel weniger weit vom hohen Meere aus zu sehen. Dennoch hat sich, seit jenen Zeiten, der Aetna eben nicht mit abnehmender Kraft in seiner vulkanischen Thätigkeit gezeigt.

2) *Epist. l. c.*

3) *Rel. hist. Vol. II p.* 16 und 19 (*ed. in 4to*).

welche schon einen Monat lang ununterbrochen aus dem Crater des Vulkans von Pasto aufstieg. Auch Tunguragua erlitt damals ungeheure Senkungen an seinem Abhange, und wurde durch eine wundersame Verschiebbarkeit des Bodens, eines Theils seiner herrlichen Waldbekränzung beraubt.

Die Darstellung des Zusammenhanges vulkanischer Erscheinungen (ein Theil der grofsen noch ungeschriebenen *Geschichte des Erdkörpers*, der streng traditionellen, nicht hypothetisch- mythischen) erheischt ein sehr sorgfältiges Aufsuchen einzelner Thatsachen und Begebenheiten. In dem Neuen Continent ist es allerdings schwer über den Zeitpunkt der Entdeckung und der spanischen *Conquista* hinauszugehen: nur einzelne Begebenheiten (schreckenerregende Naturereignisse) finden sich an die bekannten Regierungsjahre der Herrscher aus der Dynastie der Incas oder des aztekischen Königsgeschlechts angereiht. Für den der Stadt Quito nächsten Vulkan, welcher der besondere Gegenstand auch dieser zweiten Abhandlung ist, kann ich sechs Ausbrüche nachweisen, deren 5 allein in das 16te Jahrhundert fallen. Die Epochen sind: 1534; 1539; 17te October 1566; 1577; 1580, und 27ste October 1660. Als der durch seine Kriegsthaten und seinen *Sprung* [1]) berühmte mexicanische Conquistador, Pedro de Alvarado, 1534 das grofse Wagstück machte, mit seiner Reiterei durch dichte Wälder von dem Südsee-Hafen Pueblo Viejo nach der Hochebene hinaufzusteigen, wurden die Spanier durch einen Aschenregen erschreckt, den der der Stadt Quito nächste Vulkan (Pi-

1) S. mein *Essai politique, T. II p.* 73 (*2te ed. in 8vo*), und *Denkwürdigkeiten des Bernal* Diaz de Castillo, 1838, *T. II S.* 67. Noch jetzt heifst eine Gegend in der Stadt Mexico: *Salto de Alvarado.* Ein merkwürdiges Wort des tapfern und an alle menschlichen Leiden gewöhnten Kriegsmannes hat uns Gomara (*fol. CXII, b*) aufbewahrt. Man fragte ihn im Sterben, „was ihn schmerze," er antwortete: (nicht der Leib), sondern die Seele (das Gemüth), *la alma.*

chincha) ausstiefs. Gomara (*fol. LXIX, b*) versichert: »der Aschenregen habe sie schon in 80 *Leguas* Entfernung erreicht, dabei seyen Flammen nebst vielem Donner aus dem *siedenden* Berge (*monte que hierve*) ausgebrochen.« (Herrera, *Dec. V lib. VI cap.* 2.) Wie viel älter mögen die Ausbrüche seyn, die eine Bimsteinschicht hervorgebracht haben, welche man, unter dem Strafsenpflaster von Quito, mit Lettenschichten von 15 Fufs bedeckt findet. Die Eruption des Pichincha vom 17ten October 1566 gab wieder einen Aschenregen, der 20 Stunden dauerte, und alle Viehweiden in der Provinz zerstörte. Einen Monat darauf, am 16. November, fiel noch mehr Asche. Die Indianer flohen vor Schrecken auf die Berge, und man mufste mit Karren die Strafsen von der Asche reinigen. (Herera, *Dec. V Lib. X cap.* 10). Im ganzen 16ten Jahrhunderte war die Andeskette von Chili, Quito und Guatemale in furchtbarer vulkanischer Aufregung. Zwei überaus seltene, von den Jesuiten Jacinto Moran de Butron und Thomas de Gijon 1721 und 1754 herausgegebenen Biographien [1]) der wunderthätigen Nonne Beata Mariana de Jesus, unter dem mystischen Namen la Azucena (Lilie) de Quito bekannt, beschäftigen sich im Allgemeinen viel mit dem Pichincha, enthalten aber blofs die besondere und sichere Angabe [2]) des Ausbruches von 1660. »Seit der Schrek-

1) Die Titel sind: *La Azucena de Quito que broto el florido campo de la Iglesia en las Indias occidentales, por* Jacinto Moran de Butron, *Soc. Jesu* (*Madrid* 1721); und *Compendio historico de la prodigiosa vida, virtudes y milagros* de Mariana Jesus Flores y Paredes, *escrito por* Thomas de Gijon 1754. Die Beata ward 1618 geboren, und da sie nur 26 Jahr alt wurde, erlebte sie nicht den grofsen Ausbruch von 1660, ja nicht einmal die erste Zerstörung von Riobamba (1654), während welcher auch die Stadt Quito viel durch Erdbeben litt. Gijon behauptet fälschlich (*p.* 38), dafs Pichincha zum ersten Male 1580 Feuer gespien habe.

2) Butron, *p.* 67. An dem Fronton des Klosters des heiligen Augustinus las ich folgende Inschrift: „*Año de* 1660 *a* 27 *de Octubre*

kensscene von 1580, sagt **Butron**, ruhte der Vulkan; aber am 27sten October 1660, zwischen 7 und 8 Uhr Morgens, war die Stadt Quito auf das Neue in gröfster Gefahr. Unter vielem donnerähnlichen Krachen flossen am Abhange des Rucu-Pichincha Felsstücke, Theer und Schwefel (*brea y solfos*) in das Meer. Flammen stiegen hoch aus dem Krater auf, konnten aber wegen der geographischen Lage der Stadt und wegen des *Erderegens* in Quito selbst nicht gesehen werden. Dahin nämlich wurden blofs kleines Gestein (*cascajo*) und Asche geschleudert. Das Strafsenpflaster bewegte sich auf und nieder, wie die Wogen des Meeres. Menschen und Thiere konnten sich mit Mühe auf den Füfsen erhalten. Das gräfsliche Schwanken dauerte ununterbrochen 8 bis 9 Stunden. Dazu war die Stadt wegen der fallenden Asche oder des *Erderegens* (*lluvia de tierra*) in dicke Finsternifs gehüllt. Man lief mit Laternen in den Gassen umher; aber die Lichter hatten Mühe zu brennen, und machten nur die nächsten Gegenstände erkennbar. Die Vögel erstickten in der schwarz-verdickten Luft und fielen todt zur Erde.« In diesem etwas lebhaft colorirten Gemälde des Jesuiten darf man so wenig, als in **La Condamine**'s Beschreibung der Eruption des Cotopaxi von 1744, die »Ströme von gebrannten Felsstücken, Theer und Schwefel, die am Pichinchi sogar das ferne Meer sollten erreicht haben,« für Lavaströme halten. Das bewegende Princip in diesen Erscheinungen ist der geschmolzene Schnee, welcher Schlacken, Rapilli und Asche breiartig gemengt, in schmalen Bächen fortführt. Ein vortrefflicher Beobachter, der Oberst **Hall**, erwähnt einer ganz ähnlichen Ergiefsung aus dem Rucu-Pichincha. »Der Gebirgsstock, sagt er, wird oft von Erschütterungen heimgesucht und neuerlichst (wahrscheinlich also zwischen 1828 und 1831)

rebento el Volcan de Pichincha a las 9 del dia." Auch eines furchtbaren Erdbebens von 1662 erwähnt diese Inschrift. Der Datum des Monats ist verwischt und unleserlich geworden.

ist ein Weg, der nach dem Dorfe Mindo (in die waldreichen Yumbos) führt, und sich längs dem Ufer eines vom Pichincha herabkommenden, mit seiner Kraterkluft in Verbindung stehenden Flusses [1]) hinzieht, durch einen *Schlammauswurf* verwüstet worden.« Die wahre Natur dieser sogenannten *Schlammauswürfe* (*eruptions boueuses*) bedürfte einer neueren oryktognostischen und chemischen Untersuchung, besonders weil fest steht, daſs die von Klaproth bearbeitete *Moya* von Pelileo brennbar ist (ich sah die Indianer ihre Speisen bei der frischen *Moya* kochen), und gleichzeitig Kohlenstoff und Krystall-Bruchstücke von Feldspath enthält.

Wenn man bedenkt, daſs die Stadt Quito in gerader Richtung nur 5500 Toisen von dem Crater des Rucu-Pichincha entfernt liegt, daſs die Einwohner dort fast in jedem Monate durch Erdstöſse oder, was auf mich immer einen tieferen Eindruck machte, durch unterirdisches Krachen oder kettenartiges Klirren, ohne Begleitung von Erdstöſsen, an die Nähe des vulkanischen Heerdes [2]) ge-

1) Vielleicht Nina-yacu (Feuer-Fluſs) einer der oberen Zuflüsse des Rio de Esmeraldas? Auch ein Strom von trockner vulkanischer Asche, den man von weitem für eine Masse heiſsen Wassers hielt, ergoſs sich am 26sten October 1822 aus dem Crater des Vesuvs. Ich habe dieses seltene, von Monticelli genau beobachtete Phänomen in meiner Abhandlung über den *Bau der Vulkane* beschrieben.

2) Der Heerd selbst ist das ganze Hochland von Quito. Die einzelnen Verbindungs-Oeffnungen mit der Atmosphäre sind die Berge, die wir Pichincha, Cotopaxi oder Tunguragua nennen. Sehr treffend sagt Seneca im 79sten Briefe, in dem er ebenfalls von der oben berührten problematischen Erniedrigung des Aetna-Gipfels handelt: *potest hoc accidere, non quia montis altitudo desedit, sed quia ignis evanuit, et minus vehemens ac largus effertur: ob eandem causam fumo quoque per diem segnior. Neutrum autem incredibile est, nec montem qui devoretur quotidie minui, nec ignem non manere eundem: qui non ipse ex se est, sed in aliqua inferna valle conceptus exaestuat et aliis pascitur: in ipso monte non alimentum habet, sed viam.* (*Ed.* Ruhkopfiana, *T. III p.* 32.)

mahnt werden, so scheint es beinahe fabelhaft, dafs während meines Aufenthaltes in Quito kein weifser oder kupferfarbener Mensch existirte, der die Lage des Craters aus eigener Anschauung kannte. Niemand hatte versucht an den Rand des Feuerschlundes zu gelangen, seit Bouguer und La Condamine, also seit 60 Jahren. In derselben Unkunde trafen die letztgenannten Reisenden die Einwohner von Quito 1742, und doch waren bei ihrer Ankunft nur 78 Jahre seit dem grofsen letzten Ausbruch des Rucu-Pichincha verflossen. La Condamine [1]) erzählt mit der anmuthigen Lebendigkeit, die ihm eigenthümlich ist, wie sieben Jahre lang er nicht erfahren konnte, in welcher Richtung der Crater-Rand zu erreichen sey, wie lange umherirrend und durch sogenannte Führer getäuscht, er endlich selbst die Aufgabe löste, aber durch die furchtsame Bedenklichkeit von Bouguer an allen genaueren Beobachtungen gehindert wurde.

Ich hatte seit meiner ersten Excursion nach dem Gebirgsstock Pichincha den Vulkan Cotopaxi bis zu einer Höhe von 2263 T. über der Meeresfläche und den classischen Boden der Ebene von Yaruqui besucht, in der die französischen Astronomen und Gradmesser die Unvorsicht begingen, durch ihren kleinen Pyramidenbau die übermäfsig reizbaren spanischen Nationalgefühle zu beleidigen, und einen Procefs zu veranlassen, der, weitschweifig beschrieben, dennoch, bei dem damaligen Mangel politischer Begebenheiten, den französischen Hof und das Pariser Publicum lebhaft interessirte. Die Zeit meiner Abreise nach Lima, wo ich den Durchgang des Mercurs beobachten sollte, rückte heran; es schien mir schimpflich, die Hochebene von Quito zu verlassen, ohne mit eigenen Augen den Zustand des Craters von Pichincha erforscht zu haben. Ich machte neue und glücklichere Versuche am Ende

1) *Voyage à l'Equateur*, p. 147—156.

des Mai-Monats [1]), während dafs mein Reisegefährte, Hr. Bonpland, abwesend war, um in der Einsamkeit von Chillo das Skelett eines Lamas zu bereiten. Herr Xavier Ascasobi, der häufig an dem Abhange des Pichincha (*en les faldas*) zu jagen pflegte, versprach mir, mich an den Fufs des kastellartigen Theiles des Berges zu führen, der wahrscheinlich den Crater einschliefse. Dort angekommen, möchte ich dann allein mein Glück versuchen, um nach der oberen Zinne zu gelangen.

Zweite Besteigung. — Wir traten unsere Reise, von vielen Indianern, welche die Instrumente trugen, begleitet [2]), vor 6 Uhr Morgens an. Das Wetter schien sehr günstig, kein Gewölk trübte die tiefe Bläue des Himmels, und die Temperatur war 12°,3 R. Die uralten mächtigen Stämme von Cedrela, hier, wegen Aehnlichkeit der schönen Holzfarbe, *Cedern* genannt, welche am Ufer des Rio Machangara stehen, erinnerten an die ehemalige stärkere Bewaldung dieser Gegend. Diese Stämme mit bärtigen Tillandsien und blühenden Orchideen moosartig bedeckt, sind, der Tradition nach, älter als die spanische Eroberung: es sind Reste des Cedrelen-Waldes, der niedergehauen wurde, als man das erste Kloster des heiligen Franciscus erbaute. Viele Bäume dienten damals zur Bedachung des Klosters, und auf die gerodete Waldstelle säte der Pater Jodocus Rixi de Gante (aus Gent) den ersten Weizen. Ich habe den irdenen Topf in Händen gehabt, in welchem der Mönch die ersten Saamen der Cerealien brachte. Man bewahrt ihn als eine ehrwürdige Reliquie. In den *Ansichten der Natur* ist der deutschen Inschrift erwähnt, die auf dem Gefäfse steht,

1) Den 26. Mai 1802.

2) Von meinen weifsen Begleitern, Don Pedro Urquinaona, Don Vicente Aguirre und dem damals sehr jungen Marquès de Maenza, lebt der letztere allein noch in Europa, als Zeuge des Unternehmens. Er führt jetzt, als Grande erster Classe, den ererbten Titel eines Grafen von Puñonrostro.

und die ein blofser Trinkspruch ist. Gegenwärtig findet man den Abhang des Pichincha meist nur mit kurzem Grase bewachsen, in dem einzelne Sträucher von Barnadesia und Duranta, gemengt mit dem schönen Aster rupestris und mit Eupatorium pichinchense wuchern. Der Weg, den man uns führte, war anfangs ganz derselbe, den wir auf der ersten Excursion genommen hatten. Wir stiegen wieder von dem grofsen Wasserfall Cantuna nach der 13680 Fufs hohen Ebene von Palmascuchu auf, wo unter der grotesken Bergkuppe, *Fenster* (*Ventanillas*) des Guaguapichincha genannt, ich den mir sehr nothwendigen Winkel zwischen dem östlichsten Thurme des Crater-Randes von Rucu-Pichincha und der Kirche de la Merced, dem ersten Meridian der französischen Academiker, wiederholt messen konnte. Um den jähen Absturz der Loma gorda nach der Llanura de Verdecuchu hin zu vermeiden, hielten wir uns nördlicher, und gelangten, durch den alten Seeboden von Altarcuchu (nach vieler Anstrengung und lebhaftem Streite unter den Führern, die wieder alle der Gegend gleich unkundig waren), ein zweites Bergjoch südlich vom Tablauma übersteigend, zuerst in das sich nach Quito hin ausmündende Thal von Yuyucha, und dann, jenseits des Alto de Chuquira, in die langerwünschte Sienega del Volcan. Meine Karte des Vulkans, eine blofse geognostische Skizze, hat wenigstens das Verdienst, die jedesmal eingeschlagene Richtung des Weges, in ewigem Auf- und Absteigen, graphisch verfolgen zu können. Ueber der Hochebene von Verdecuchu bis fast 13500 Fufs Höhe waren noch einzelne Stämme einer baumartigen Verbesina gesehen worden. Das ist die merkwürdige Baumgruppe [1]), die ich in dem *Es-*

1) Poeppig (Reise, T. II S. 80) erwähnt, nach Benjamin Scott, kleiner Holzungen, wirklicher, aber niedriger Bäume bei Huaylillas de Potosi und Uchusuma auf dem Peruanischen Gebirge, von 14800 bis 14930 Fufs Höhe. Wenn bei Bolivia hin gegen 18° südl.

Essai sur la Geographie des Plantes (*p.* 69) beschrieben. Das weite Becken der Sienega (es hat eine Länge von wenigstens 1800 Toisen von NNO. gegen SSW., und mündet in das Thal von Lloa) ist ohne Spur von Organismus. Sein Boden ist meist sölig und fast in gleicher Höhe mit dem Llanito de Altarcuchu. Es ist ganz mit Bimsstein in dicken Schichten, von blendender Weifse oder etwas in's Gelbliche spielend, bedeckt. Der Bimsstein ist theils in zollgrofse Fragmente, theils in wahren Sand zerfallen, in den man bis an das Knie einsinkt. Aus diesem Aschen- und Bimsstein-Meere erhebt sich nun der *Vater* — oder *Alte* —, Rucu-Pichincha, gegen eine Axe, die man durch die Bergzinnen von Ingapilca, das *Kind* — oder Guagua-Pichincha und den *Ziegelberg* (Picacho de los Ladrillos) legt, westlich zurücktretend. Die Construction dieses fast isolirten Gebirgsstockes erregt Bewunderung, wenn man an seinem Fufse steht. Ich erkannte drei schmale thurmähnliche, ganz schneelose Felsen, von denen der mittlere mit den beiden anderen einen stumpfen Winkel von 130° bildet. Die schwarzen Thürme sind durch etwas niedrigere Berggehänge, damals gröfstentheils mit Schnee bedeckt, unter einander verbunden. Wir werden bald sehen, dafs hier der östliche Rand des Craters ist, und dafs jene zwei Berggehänge zwei Seiten eines Dreiecks sind. Der untere Theil des steilen Gebirgsstockes, zwischen den Felsthürmen, ist mit Bimsstein bedeckt, und trägt ungeheure Blöcke von gebranntem Dolerit. Sie liegen vereinzelt. Einige dieser Blöcke sind 22 Fufs lang, 18 breit und 12 Fufs hoch. Ich fand sie halb eingesunken in die vulkanische Asche auf Abhängen von 20° bis 30° Böschung. In diese Lage sind sie gewifs nicht durch den Stofs geschmolzenen Schneewassers gekommen,

Breite, als Folge eigener meteorologischer Processe (*Fragmens asiatiques*, *p.* 540 — 549), die untere Gränze des ewigen Schnees steigt, so scheint auch die untere Gränze der Baum-Vegetation sich zu erheben.

wie viele gebrannte Blöcke um den Cotopaxi. Die des Pichincha sind da liegen geblieben, wohin sie aus dem Crater geschleudert wurden. Das Gewebe dieser pyroxenhaltenden Massen ist an einzelnen Fragmenten parallel fasrig. Die lichteren aschgraueren Stücke sind sogar seidenartig glänzend. Von Obsidian konnte ich nichts auffinden.

Die Führer mit den gröfseren Instrumenten waren, wie gewöhnlich, zurück geblieben. Ich war allein mit einem sehr gebildeten Creolen, Hrn. Urquinaona und dem Indianer Felipe Aldas. Wir safsen mifsmuthig am Fufse des Bergschlosses. Der Crater, den wir suchten, war gewifs hinter der Felswand in Westen, aber wie sollten wir dahin gelangen, und zu der Wand selbst emporsteigen? Die thurmähnlichen Massen schienen zu steil, ja theilweise senkrecht abgestürzt. Am Pic von Teneriffa hatte ich mir das Erklimmen des Aschenkegels (Pan de Azucar) dadurch erleichtert, dafs ich meinen Weg längs dem Rande eines vorstehenden Felsgrathes [1]), an welchem ich mich mit den Händen (freilich nicht ohne Verletzung) festhielt. So beschlofs ich auch hier an dem Bimsstein-Abhange, dicht an dem Rande des mittleren Felsenthurmes aufzusteigen. Wir machten zwei mühevolle Versuche, einmal etwa 300, ein anderes Mal über 700 Fufs hoch. Die Schneedecke schien uns sicher zu tragen, und wir glaubten um so mehr bis an den Rand des Craters zu gelangen, als vor 60 Jahren Bouguer und La Condamine denselben Weg über das Schneefeld des Aschenkegels eingeschlagen hatten. Die Beschreibung [2]) der französischen Reisenden pafste vortrefflich auf

1) Auch Leopold von Buch erwähnt dieses Felsgrathes, der aber nicht Obsidian ist. *Phys. Beschr. der Canarischen Inseln, S.* 231.

2) „*Je proposai à Mr.* Bouguer, sagt La Condamine (*Voyage, p.* 154), *un chemin très court: c'étoit de monter tout droit par dessus la neige à l'enceinte de la bouche du Volcan. Je sondois le profondeur de la niege avec un bâton, elle étoit très*

die Localverhältnisse, welche fast unverändert schienen. Die Schneedecke war so fest, daſs wir eher fürchten muſsten, bei einem Fall auf der schiefen Fläche, mit beschleunigter Geschwindigkeit, herabzurollen und gegen einen der scharfkantigen Blöcke zu stoſsen, die aus dem Bimsstein emporragen. Plötzlich und mit groſsem Angstgeschrei brach der Indianer Aldas, welcher dicht vor mir ging, durch die gefrorene Schneerinde durch. Er war bis an den Leib versunken, und da er versicherte, daſs seine Füſse keinen Widerstand fänden, so fürchteten wir, er hänge in einer offenen Spalte. Glücklicherweise war die Gefahr geringer. Weit ausschreitend, hatte der Mann eine groſse Masse Schnee zwischen den Schenkeln durch sein Gewicht sattelförmig zusammengepreſst. Er ritt gleichsam auf dieser Masse, und da wir bemerkten, daſs er nicht tiefer sank, so konnten wir desto besonnener daran arbeiten, ihn herauszuziehen. Es gelang, indem wir ihn hinten über warfen und dann bei den Schultern aufhoben. Der Vorfall hatte uns etwas verstimmt. Der Indianer, bei seiner abergläubischen Furcht vor der Nähe des Feuerschlundes, protestirte gegen alle weiteren Versuche auf dem trügerischen Schnee. Wir stiegen herab, um auf's Neue Rath zu pflegen. Der östlichste Thurm am Umkreise des Craters schien, bei näherer Betrachtung, nur an dem unteren Theile sehr steil, nach oben hin mehr verflächt und treppenförmig durch Absätze unterbrochen. Ich bat Hrn. Urquinaona, auf einem Felsblock unten in der Sienega ruhig sitzen zu bleiben und abzuwarten, ob er mich, nach einiger Zeit, hoch an der thurmförmigen, schneefreien Masse würde erscheinen sehen; dann erst sollte er mir nachkommen. Der gutmüthige Indianer lieſs sich bereden, mich noch-

profonde, mais elle pouvoit nous porter: j'enfonçai tantot plus tantot moins, mais jamais beaucoup au dessus du genou. Je m'approchai du rocher nud qui dominoit l'enceinte et je parvins à en atteindre la cime."

mals zu begleiten. Die ganze Höhe des Felsens über dem Boden der Sienega del Volcan beträgt, wie spätere Messungen gaben, allerdings noch 1560 Fufs, aber der aus dem Bimsstein-Mantel frei hervorragende Theil des Thurmes erreicht kaum ¼ dieser Höhe. Als wir das nackte Gestein erreicht hatten und mühevoll, des Weges unkundig, auf schmalen Simsen und zapfenartigen Hervorragungen emporstiegen, wurden wir in einen immer dichter werdenden, aber noch geruchlosen Dampf gehüllt. Die Gesteinplatten gewannen an Breite, das Ansteigen wurde minder steil. Wir trafen zu unserer grofsen Freude nur einzelne Schneeflecke. Sie hatten 10 bis 12 Fufs Länge und kaum 8 Zoll Dicke. Wir fürchteten, nachdem was wir erfahren, nichts so sehr als den halbgefrorenen Schnee. Der Nebel erlaubte uns nur den Felsboden zu sehen, den wir betraten; kein ferner Gegenstand war sichtbar. Ein stechender Geruch von schweflichter Säure verkündigte uns nun zwar die Nähe des Craters, aber wir ahneten nicht, dafs wir gewissermafsen schon über demselben standen. Auf einem kleinen Schneefelde schritten wir langsam in nordwestlicher Richtung, der Indianer Aldas voran, ich hinter ihm, etwas zur Linken. Wir sprachen keine Sylbe mit einander, wie diefs immer geschieht, wenn man, durch lange Erfahrung, des Bergsteigens auf schwierigen Pfaden kundig ist. Grofs war meine Aufregung, als ich plötzlich dicht vor uns auf einen Steinblock sah, der frei in einer Kluft hing, und als zugleich zwischen dem Steine und dem äufsersten Rande der Schneedecke, die uns trug, in grofser Tiefe, ein Licht erschien, wie eine kleine sich fortbewegende Flamme. Gewaltsam zog ich den Indianer bei seinem Poncho (so heifst ein Hemde aus Lamawolle) rückwärts, und zwang ihn, sich mit mir zur Linken platt auf den Boden zu werfen. Es war ein schneefreies Felsenstück mit horizontaler Oberfläche von kaum 12 Fufs Länge und 7 bis 8 Fufs Breite. Der Indianer schien schnell zu errathen, was die Vorsicht erheischt hatte. Wir lagen nun beide auf einer Steinplatte, die altanartig über dem Crater

gewölbt schien. Das ungeheure, tiefe, schwarze Becken war wie ausgebreitet vor unseren Augen, in schaudervoller Nähe. Ein Theil des hier senkrecht abgestürzten Schlundes war mit wirbelnden Dampfsäulen erfüllt. Gesichert über unsere Lage fingen wir bald an zu untersuchen, wo wir uns befanden. Wir erkannten, daſs die schneefreie Steinplatte, auf die wir uns geworfen, von der schneebedeckten Masse, über die wir gekommen waren, durch eine, kaum zwei Fuſs breite Spalte getrennt wurde. Die Spalte war aber nicht ganz bis zu ihrem Ende mit gefrorenem Schnee brückenartig überdeckt. Eine Schneebrücke hatte uns, so lange wir in der Richtung der Spalte gingen, mehrere Schritte weit getragen. Eine kleine Zeichnung, die ich bei einer dritten Besteigung entwarf und noch jetzt besitze, zeigt diesen sonderbaren Weg. Das Licht, welches wir zuerst durch einen Theil der Kluft zwischen der Schneedecke und dem eingeklemmten Steinblocke gesehen, war nicht Täuschung. Wir sahen es wieder bei der dritten Besteigung an demselben Punkte und durch dieselbe Oeffnung. Es ist eine Region des Craters, in dem damals in dem dunkeln Abgrund kleine Flammen, vielleicht von brennendem Schwefelgas, am häufigsten aufloderten. Sonnen-Reflexe auf der spiegelnden Oberfläche konnten an diesen Lichterscheinungen keinen Theil haben; denn bei der Beobachtung war die Sonne durch Gewölk verdeckt. Es gelang uns, durch heftiges Klopfen mit einem Steine auf die Schneebrücke, die kleine Oeffnung zu erweitern. Es fiel eine beträchtliche Masse Eis und Schnee durch die Kluft herab. Ihre Dicke schien an der Stelle wo wir klopften, wieder nur acht Zoll. Wo die Eisbrücke uns getragen, war sie gewiſs dicker gewesen. Ich würde bei der Erzählung dieses kleinen Ereignisses [1]) nicht verweilt haben, wenn nicht die sonderbare Gestaltung eines Theils des Crater-Randes dadurch gewissermaſsen verdeutlicht würde.

Den chaotischen Anblick, den der Feuerschlund von

1) S. mein *Recueil d'Observations astronomiques*, *T. I*, *p.* 309 *n.* 184.

Rucu-Pichincha gewährt, kann man nicht unternehmen, mit Worten zu beschreiben. Es ist ein ovales Becken, das von Norden nach Süden an der grofsen Axe über achthundert Toisen mifst. Diese Dimension allein konnte durch die trigonometrische Operation von Poingasi genauer bestimmt werden, indem dort der Winkel zwischen den zwei Felsenthürmen, die gegen Norden und Osten den Feuerschlund begrenzen, gemessen wurden. Wenn, wie ich bereits früher bemerkt, der östliche Crater-Rand zwei Seiten eines stumpfen Dreiecks darbietet, so ist dagegen der gegenüberstehende Rand mehr gerundet, weit niedriger und, in der Mitte, gegen die Südsee hin fast thalförmig geöffnet. Die kleine Axe von Osten gegen Westen habe ich kein Mittel gehabt trigonometrisch zu bestimmen; — eben so wenig die Tiefe. Man blickt von der hohen Zinne auf verglaste, zum Theil zackige Gipfel von Hügeln, die sich gewifs vom Boden selbst des Craters erheben. Zwei Drittel des Beckens waren völlig von dichten Wasser- und Schwefel-Dämpfen umhüllt. Alle Schätzungen sehr grofser Crater-Tiefen sind unsicher und gewagt; sie sind es um so mehr, als unsere Urtheile unter dem Einflufs einer aufgeregten Einbildungskraft stehen. Es war mir damals, als blickte ich von der Höhe des *Kreuzes* von Pichincha auf die Häuser der Stadt Quito hinab. Dennoch ist der sichtbare Theil des Craters vielleicht kaum 1200 oder 1500 Fufs tief. La Condamine glaubte 1742, also 82 Jahre nach dem letzten grofsen Ausbruche, den Crater ganz erloschen zu sehen. Wir dagegen sahen 60 Jahre nach La Condamine's Besteigung, und 148 Jahre nach dem letzten Ausbruche, die deutlichsten Spuren des Feuers. Bläuliche Lichter bewegten sich hin und her in der Tiefe, und obgleich damals Ostwind herrschte (trotz der Höhe nicht der Gegenstrom der Passate), so empfanden wir doch am östlichen Crater-Rande den Geruch der schweflichten Säure, der abwechselnd stärker oder schwächer wurde. Der Punkt,

auf dem ich mich befand, war nach einer später von mir angestellten Barometer-Messung 14940 Fufs über dem Meere. Rucu-Pichincha reicht kaum 35 T. hoch über die ewige Schneegrenze hinaus, und einige Male habe ich ihn von Chillo aus völlig schneefrei gesehen.

Der Indianer stieg von dem Felsthurme in die Sienega herab, um meinen Begleiter, Hrn. Urquinaona, zu holen. Es bedurfte keiner Empfehlung, dafs er die Spalte überschreiten solle, ohne die schmale Schneebrücke zu betreten. Indem ich nun allein an dem Rande des Craters safs, bemerkte ich, dafs meine Fufsbekleidung, die wegen der früheren Ersteigungs-Versuche ganz mit Schneewasser getränkt war, schnell durch den Zudrang warmer, aus dem Crater aufsteigender Luftströme trocknete. Das Thermometer, welches in der Sienega 4° R. zeigte, stieg oben bisweilen auf 15° $\frac{3}{10}$, wenn ich es liegend über den Abgrund hielt. Dafs an den Craterändern selbst, welche die drei Thürme verbinden, der Schnee bis auf wenige Fufse vordringt, ist wohl eine Folge der Dicke der Schichten und der sehr ungleichen Luftströmung. La Condamine behauptet sogar, auf dem Gipfel der im Becken stehenden Hügel Schneeflecke zwischen schwarzen Schlacken deutlich erkannt zu haben. Ich bemerkte nirgends Schnee im Inneren, aber die mannichfaltigsten Färbungen weifser, gelber und rother Massen, wie sie Metalloxyde in allen Cratern darbieten. Als nach langem, einsamen Harren Hr. Urquinaona endlich erschien, wurden wir bald in den dichtesten Nebel gehüllt, in einen Wasserdampf, den wahrscheinlich die Mischung von Luftströmen sehr ungleicher Temperatur erzeugte. Es war nur noch eine Stunde bis zum Untergang der Sonne. Wir eilten daher, zufrieden unseren Zweck erreicht zu haben, in das mit Bimsstein gefüllte Thal der Sienega del Volcan zurück. In diesem Bimsstein-Sande zeigte uns der Indianer Spuren von der Tatze des kleinen ungemähnten Berglöwen

(*Leoncito de monte* oder *Puma chiquito* nennen ihn die Spanier), ein Thier das noch unbeschrieben [1]), und von dem grofsen amerikanischen Löwen Cuguar, *Felis concolor*, sehr verschieden ist. Nach Exemplaren, die ich später sah, und die uns von Lloa, am Abhange des Pichincha, gebracht wurden, ist der Berglöwe sehr niedrig, kaum $1\frac{1}{2}$ Fufs hoch, aber sein Kopf ist dick und bei den Augen $5\frac{1}{4}$ Zoll breit. Im starken Gebifs haben die Eckzähne dieser kleinen, ungefleckten, gelbrothen *Felis*-Art eine Länge von 13 Linien. Das dem Menschen völlig unschädliche Thier scheint die öde, obere Bergregion des Vulkans zu lieben; denn auch La Condamine sah an demselben Punkte die Spur seiner Tatzen. Wir überstiegen glücklicherweise vor Einbruch der Nacht das steile Joch, welches die Sienega von dem Thal von Yuyucha trennt. Aber durch dieses Thal gelangten wir in grofser Finsternifs (kein Stern liefs sich blicken), nach zahllosem Fallen auf dem rauhen Pfade, Nachts um halb zwölf Uhr nach Quito. Wir waren auf der beschwerlichen Excursion von 18 Stunden fast 14 zu Fufs gegangen.

Dritte Besteigung. — Den 27sten Mai, also den Tag nach unserer zweiten Expedition, spürte man Abends in Quito einige sehr heftige Erdstöfse. Die Nachricht von der Wiederentzündung des nahen Craters hatte bei den Einwohnern viel Interesse, aber zugleich auch Mifsvergnügen erregt. Man verbreitete, »die fremden Ketzer (*los hereges*) hätten gewifs Pulver in den Crater geworfen.« Die letzten Erdstöfse wären der Wirkung dieser Pulver zuzuschreiben. Meine Reisebegleiter waren seitdem von dem Landsitze Chillo zurückgekommen, und am 28sten Morgens um halb fünf Uhr waren wir schon wieder auf dem Wege nach Rucu-Pichincha, Bonpland,

1) Wohl sehr von *Felis unicolor*, *Lesson* verschieden, da dieser dem heifsen Guyana, der kleine Berglöwe aber Höhen, die 8000 Fufs übersteigen, angehört. Aus dem Neuen Continent sind nun schon an zwanzig ihm eigenthümliche Felis-Arten bekannt.

Carlos Montufar und der gelehrte Jose Caldas, Schüler des grofsen Botanikers Mutis, der wenige Jahre nachher, wie unser Freund Montufar, als Gefangener des Generals Morillo, erschossen wurde. Der Weg, den wir verfolgten, war derselbe wie bei unserer ersten Besteigung. Von dem Damme, der den Ziegelberg von der Bergkuppe Tablauma scheidet, und auf dem ich den Siedpunkt des Wassers zu 68°,97 R. gefunden, stiegen wir in die Bimsstein-Ebene der Sienega del Volcan hinab. Bonpland, der unsere schöne *Sida pichinchensis* in 2356 Toisen Höhe sammelte, und um die Wurzeln der wolligen *Culcitium rufescens* zu untersuchen, bis zum unteren Rande des ewigen Schnees aufklimmen mufste, wurde zwei Mal ohnmächtig — gewifs nur als Folge der Anstrengung, nicht wegen Mangel an Luftdruck. Auch bluteten weder das Zahnfleisch, noch die Augen.

In der Mittagsstunde hatten wir die bereits so oft besprochene Steinplatte neben oder vielmehr über dem Crater erreicht. Das Ersteigen an dem Felsthurme schien uns nun ganz leicht, wie immer, wenn, der Oertlichkeit genau kundig, man sicher auftritt. Die bei der ersten Besteigung beschriebene Spalte war nun ganz offen, frei von Schnee. Wegen ihrer Schmalheit (nicht viel über zwei Fufs) wurde sie leicht überschritten. Wie übrigens die Steinplatte selbst, auf der wir ein Graphometer neben dem Barometer bequem aufstellen konnten, mit dem Crater-Rande nach unten zusammenhängt, wurde uns auch dieses Mal nicht ganz deutlich. Ist die Warte ein vorspringender Altan oder der flache Gipfel eines Felsens, der aus dem Boden des Abgrundes selbst aufsteigt? Ich wage es nicht zu entscheiden, weifs aber durch Briefe aus Quito, das noch in den nächsten Jahren nach meiner Abreise die Einwohner jene Steinplatte als einen *Mirador* (*Belvedere* des Craters) mehrmals besucht haben. Die bläulichen beweglichen Lichter wurden wieder von allen Anwesenden im finsteren Theile des Craters deutlich erkannt. —

Was aber diese dritte Besteigung am interessantesten machte und die fortdauernde oder erneuerte Thätigkeit des Vulkans am meisten charakterisirt, war der Umstand, dafs seit 1½ Uhr nach Mittag der Fels, auf dem wir standen, heftig durch Erdstöfse erschüttert wurde. Von donnerartigem Geräusche war dabei nichts zu vernehmen. Ich zählte 18 Stöfse in 36 Minuten. Dieses Erdbeben wurde, wie wir an demselben Abend erfuhren, in der Stadt Quito nicht gefühlt; es war blofs dem Rande des Craters eigen. Diese Erfahrung ist ganz dem analog, was man sehr gewöhnlich am Vesuv erfährt, wenn derselbe Schlacken auswirft. Sitzt man im Innern des Craters, am Fufse eines der kleinen Eruptions-Kegel, so fühlt man Erdstöfse einige Secunden vor jeglichem Schlacken-Auswurfe. Diese localen Erschütterungen werden dann beim Eremiten oder in Portici nicht gespürt. Es sind Phänomene, deren Ursache der Erdoberfläche im Crater ganz nahe ist: sie sind von den Stöfsen, die aus grofsen Tiefen wirken und einen Erschütterungskreis von 50, 60, ja 100 Meilen haben, ganz verschieden. Am Crater-Rande des Pichincha spürten wir, nach jeder sehr heftigen Schwankung, einen stärkeren, stechenderen Schwefelgeruch. Die Temperatur der hohen Bergluft war gewöhnlich 4°,2 bis 5°,8 R.; sobald aber die mit schweflichter Säure gemischten warmen Dämpfe uns umhüllten, sahen wir auf kurze Zeit das Thermometer, über den Crater gehalten, zu 10° bis 12°,3 steigen. Während der Erdstöfse hatte ich die Luftelektricität mehrmals untersucht. Die Ableiterstange war, nach Volta's Methode, mit brennendem Schwamm bewaffnet. Die Korkkügelchen divergirten 4 Linien. Die + Elektricität ging plötzlich in Null über, wurde aber, was mich bei dem oftmaligen Wechsel wunderte, nie — Elektricität. Die Aussicht über den niedrigeren westlichen Crater-Rand nach der Waldgegend [1]) und dem Stillen Ocean

1) In dieser Waldgegend der Yumbos finden sich auch Stämme des merkwürdigen *Kuhbaumes* (*Palo de Vaca*), unseres *Galactoden-*

hin ward durch die schönste Heiterkeit und Trockenheit der Luft verherrlicht. Das Fischbein-Hygrometer zeigte 30°,8 =66° des Haarhygrometers bei 5°,3 R. auf einer Höhe von 2490 Toisen, und doch fand ich, 27 Jahre später, im nördlichen Asien, in einer Steppe, die wenig über dem Meere erhaben ist, durch das Psychrometer von August eine Trockenheit, in der das Saussur'sche Haarhygrometer bei einer Temperatur von 19° R., zwischen 28° und 30° gezeigt haben würde [1]). Der eben genannte, dem Meere zugewandte Crater-Rand erschien uns dieses Mal mehr geöffnet, mehr mit den Thälern und Schluchten am nordwestlichen Abhange des Pichincha verschmolzen. Um 6½ Uhr Abends waren wir schon über Lloa nach Quito herabgestiegen. Ein flüchtiger Blick auf die geognostische Skizze des ganzen Gebirgsstockes geworfen, lehrt, dafs der Vulcan hauptsächlich nach der, Quito entgegengesetzten Seite wirkt, ja dafs die Schlammfluthen (*avenidas*), die er bei grofsen Ausbrüchen veranlafst, durch das Thal von Lloa Chiquito nach der Grasebene von Turubamba, im Südwesten der Hauptstadt, gefahrlos abgeleitet werden. Neuere Besteigungen von Boussingault und Hall in den Jahren 1831 und 1832 haben die Entzündung und fortdauernde innere Thätigkeit des Craters von Rucu-Pichincha bestätigt.

dron, dessen nahrhafte, Wachs oder Galactine enthaltende Milch von Boussingault und Solly chemisch analysirt worden ist, während dafs eine vollständige botanische Beschreibung der Pflanze, trotz so vieler naturhistorischen Reisen, nun schon volle 35 Jahre vergebens erwartet wird.

1) S. meine *Fragmens asiatiques*, p. 378.

II. *Berichtigung über die Auflösung des Iridiums; von Fellenberg.*

Band XXXXI, S. 210, dies. Annal. habe ich angeführt, das Schwefeliridium werde durch Behandlung mit Chlorgas in, im Wasser lösliches, Iridiumchlorid verwandelt. Seither habe ich nun diese damals erhaltenen Auflösungen näher untersucht, und gefunden, dafs sie Chlorkalium enthielten. Ferner habe ich auf nassem Wege, d. h. durch Fällen von Iridiumchlorid und Natrium-Iridiumchlorid mit Schwefelwasserstoffgas dargestelltes Schwefeliridium, das wohl ausgesüfst und daher vollkommen alkalifrei war, mit Chlorgas behandelt, und gefunden, dafs ich nun ein in Wasser und Säuren unlösliches Iridiumchlorür erhalten hatte. Das Resultat dieser sehr oft wiederholten Versuche ist nun, »*dafs nur ein alkalihaltiges Schwefeliridium, mit Chlorgas behandelt, im Wasser löslich ist; dafs aber ein reines Schwefeliridium durch Chlorgas in ein in Wasser und einfachen Säuren unlösliches Iridiumchlorür, Ir Cl_2, verwandelt wird,*« so dafs meine angeblich neue Methode, Iridium aufzulösen, sich ganz einfach auf Hrn. Prof. Wöhler's Methode reducirt, das Iridium (ob reducirt oder geschwefelt, mag hier wohl gleichgültig seyn) mit einem Alkali verbunden oder gemengt durch Chlorgas zu behandeln und dann im Wasser aufzulösen.

III. *Ueber die subjectiven Complementarfarben;* *von G. Th. Fechner.*

Ueber den Gegenstand dieser Abhandlung ist schon so viel geschrieben worden, und noch neuerdings haben mehrere Physiker (Lehot, Plateau, Osann, Pohlmann, Chevreul [1]), welche letztere Abhandlung mir aber nicht zu Gesicht gekommen ist) sich desselben mit solchem Eifer angenommen, dafs man vermuthen könnte derselbe sey erschöpft; inzwischen dürfte nachstehende kritische Beleuchtung zeigen, dafs wir im Ganzen durch diese neuen Untersuchungen mehr rückwärts als vorwärts in der Kenntnifs desselben gekommen sind.

Abgesehen hievon glaube ich, dafs wir überhaupt vielmehr am Anfange als am Ende unserer Kenntnifs des ganzen Gegenstandes stehen, und es dürfte aus einer Fortsetzung dieser Abhandlung, die ich in Zukunft liefern werde, erhellen, dafs bis jetzt nicht einmal die nothwendigsten Elemente, auf die es bei einer Theorie desselben ankommt, bestimmt oder auch nur beobachtet worden sind. Ich selbst hoffe in diesem Bezuge einige nützliche Beiträge mittheilen zu können; weit entfernt übrigens, meinerseits den Gegenstand erschöpfen zu können.

Erster Abschnitt. Ueber die Frage, ob die sogenannten Farben durch den Contrast objectiver Natur seyen.

Prof. Osann glaubt von denjenigen, bisher für subjectiver Natur gehaltenen, Complementärfarben, welche

1) Lesot in Froriep's Nat. No. 12 des XXVIII. Bandes, oder mein Repertor. der Phys. II, S. 228. — Plateau in dies. Ann. XXXII, S. 543; XXXVIII, S. 626 (erste Abhandl. ausführlicher in den *Ann. de chim. et de phys. LVIII*, *p.* 339). — Osann in dies. Ann. XXVII, S. 694; XXXVII, S. 287; XLII, S. 72. — Pohlmann in dies. Ann. XXXVII, S. 319.

zugleich mit anderen Farben, in der Nachbarschaft derselben, erscheinen, den sogenannten Farben durch den Contrast, dargethan zu haben, dafs sie objectiver Natur seyen. Die Wiederholung seiner, in diesem Bezuge mitgetheilten, Versuche läfst mich indefs gerade die entschiedensten Beweise für das Gegentheil finden.

Wenn man nach der, von ihm in diesen Annalen, XXVII, S. 694, angegebenen, Weise das Spiegelbild einer, auf farbigem Papier liegenden weifsen Scheibe in einer schief dagegen gestellten Tafel von Fensterglas betrachtet, aber ohne Anwendung des Pappschirmes, sieht man in der That das Bild der weifsen Scheibe mit der Complementärfarbe der Unterlage nuancirt; der Versuch entscheidet aber, wie auch Prof. Osann zugiebt, in dieser Form nichts über die subjective oder objective Natur der Complementärfarbe, weil das Auge zugleich mit dem Spiegelbilde der weifsen Scheibe auch das des farbigen Papiers erblickt. Unter Zuziehung des Pappschirmes nach der von Prof. Osann angegebenen Weise würde aber der Versuch wirklich vollständig für die objective Natur entscheiden, wenn wirklich auch jetzt noch, — wie Prof. Osann behauptet, dafs es der Fall sey, — die Complementärfarbe des Papiers am Spiegelbilde der weifsen Scheibe erschien. Inzwischen hat mir dieser Versuch bei oftmaliger Wiederholung folgendes Resultat gegeben:

Auch ich sehe durch das Loch des Pappschirmes das an der Glastafel gespiegelte Bild der weifsen Scheibe unter den, in Band XXVII. S. 695 angegebenen, Umständen bei einfallendem directen Sonnenlichte (welches dabei nöthig ist, wenn man überhaupt über eine bestimmte Färbung des Bildes soll sicher entscheiden können) deutlich gefärbt, aber nie anders als grünlich oder röthlich, und *ganz unabhängig von der Farbe des unterliegenden farbigen Papiers.* Statt zu sagen, ich sehe es *entweder* grünlich *oder* röthlich, ist indefs richtiger

zu sagen, ich sehe beide Nüancen zugleich im Gemenge neben einander; es kann aber das Auge nach Umständen leicht mehr auf die eine oder die andere Färbung reflectiren [1]). Diese Färbung erklärt sich dadurch, dafs das, von der Hinterfläche des grünlichen Fensterglases (welches Prof. Osann gleich mir angewandt hat) reflectirte Bild aus begreiflichem Grunde selbst grünlich ist. Das an der Vorderfläche reflectirte, an sich weifse Bild wird nun durch den Contrast mit diesem grünlichen Bilde röthlich, und es mischt sich das Grünliche mit dem Röthlichen deshalb nicht gleichförmig, weil die Schattenstellen, welche wegen kleiner Unebenheiten des Papiers immer mehr oder weniger vorhanden sind, nicht bei beiden Bilder ganz zusammenfallen können. Wo nun das eine Bild schattig ist, giebt das andere sein complementäres Licht.

Dafs diese Erklärung die richtige sey, erhellt aus folgenden Versuchen:

Hält man ein ganz schmales Streifchen weifses Papier gegen eine Tafel gewöhnlichen Fensterglases, so wird man das von der Hinterfläche und das von der Vorderfläche gespiegelte Bild desselben bei geeigneter Lage des Auges und Papiers ziemlich getrennt erblicken, oder wenigstens die Ränder beider Bilder stark über einander vorgreifend. Da sieht man denn das Bild, was die Hinterfläche giebt, an seinem vorgreifenden Theile deutlich grünlich, das Bild, was die Vorderfläche giebt, deutlich röthlich. Auf ähnliche Weise greifen bei Osann's Versuche die lichtgebenden Theile beider Bilder über einander hinaus in ihre Schattenpartien hinein, und bringen dadurch das Gemenge von Grün und Roth hervor, was ich stets bei diesem Versuche wahrgenommen habe.

1) Operirt man mit blofs verbreitetem hellen Tageslicht, so erscheint statt Röthlich vielmehr undeutliches Lila oder Violett, und diese Färbung verändert sich eben so wenig mit der Veränderung der Unterlage.

Sollte übrigens Prof. Osann wirklich, wenn er so weit zurücktrat, dafs das Loch des Pappschirmes ganz mit der weifsen Scheibe erfüllt schien, die Complementärfarbe der Unterlage noch daran erblickt haben, so würde dieser Versuch dennoch nichts beweisen, wenn Prof. Osann nur vorher das Spiegelbild der farbigen Unterlage mit erblickt hatte (ich selbst habe indefs auch in diesem Fall nachher nur Grünlich und Röthlich gesehen), weil die Empfindung der subjectiven Complementärfarbe, wenn sie einmal im Auge erzeugt ist, gern noch fortbesteht, auch wenn ihr Ursächliches entfernt ist, wozu das Folgende bemerkenswerthe Belege darbieten wird. Aber freilich versichert Prof. Osann, dafs man auch dann die Complementärfärbung wahrnehme, wenn man *gleich Anfangs* in derjenigen Entfernung durch das Loch sieht, wo gar kein Reflex des farbigen Papiers in's Auge kommt. Andere mögen diesen Widerspruch zwischen uns entscheiden. Gewifs ist, dafs mein Auge für Wahrnehmung subjectiver Complementärfarben so empfindlich ist, dafs seinem Urtheile wohl einiges Gewicht beigelegt werden kann. Auch haben meine Zuhörer, mit denen ich den Versuch wiederholte, nur dasselbe als ich finden können.

Die vorhin angeführten Versuche über Erzeugung der Complementärfarben durch doppelte Spiegelung kann man mit gleichem Erfolge auch mit andern, als grünlich gefärbten Gläsern anstellen, und wählt man solche, die etwas stärker gefärbt sind, als das gewöhnliche Fensterglas, ohne doch durch zu starke Färbung gar zu viel Licht zu verschlucken, und dadurch die Sichtbarkeit des hinteren Bildes zu verhindern, so werden die Erscheinungen um so augenfälliger. Hält man z. B. vor ein solches Glas ein Papier mit Druckschrift, so erscheint das von der Hinterfläche zurückgeworfene Bild der Druckschrift (also alle schattige Stellen des hinteren Bildes) sehr nett und rein mit der complementären Farbe des Gla-

Glases gefärbt. Hält man dagegen ein schwarzes Papier mit weifsen Punkten oder Zügen vor das Glas, so erscheint umgekehrt das von der *Vorderfläche* zurückgeworfene Bild der Züge oder Punkte mit der Complementärfarbe gefärbt. Man überzeugt sich sehr gut von diesem Gegensatze, wenn man ein weifses Stückchen Papier, auf welchem sich einige schwarze Punkte befinden, auf ein schwarzes Papier klebt, und z. B. in einem blafs orangefarbenen Glase spiegelt. Wenn das blaue Bild der schwarzen Punkte nach *oben* liegt, so ist zugleich ein blauer Rand am Bilde des weifsen Papiers *unten* sichtbar, welcher Rand vom Uebergreifen des blauen Bildes über das orangefarbene herrührt.

Alle diese Versuche gewinnen ausnehmend an Schönheit und Deutlichkeit, und man erhält eine der schönsten Methoden, Complementärfarben durch den Contrast zu erzeugen, wenn man das hellfarbige Glas hinten mit Spiegelfolie belegen läfst [1]), und dadurch die Reflexion der objectiven Farbe der Hinterfläche vermehrt, womit zugleich die Erscheinung der subjectiven Complementärfarben an der Vorderfläche ausnehmend gewinnt. Man hat so zu sagen einen Doppelspath für Complementärfarben an einem Spiegel dieser Art. Als helle Objecte für denselben dienen besonders gut: eine Stecknadel, ein schmales Streifchen weifsen Papiers; als dunkle: die Stäbe des Fensterkreuzes mit hellem Himmelshintergrunde, besonders schön aber ein schwarzes Streifchen Papier, auf eine helle Fensterscheibe geklebt.

Bringt man einen solchen Spiegel draufsen an der Oeffnung des Fensterladens eines finsteren Zimmers an, und wirft mittelst desselben das Sonnenbild in das Zim-

1) Man kann diese Belegung leicht selbst hervorbringen, wenn man ein Stück starken Stanniol mit Quecksilber amalgamirt, und das Glas darauf drückt. Um einen gleich bereiten Versuch anzustellen, braucht man auch nur die farbige Glasplatte auf eine Quecksilberfläche zu appliciren.

mer, so kann man die Erscheinung dieser Complementärfarben an dem doppelten Bilde einer gröfseren Anzahl Zuhörer zugleich zeigen.

Was die Abänderungen anlangt, die Prof. Osann von seinen früheren Versuchen in diesen Annalen, Bd. XXXVII S. 294, mittheilt; so können sie eben so wenig für eine objective Natur der Farben durch den Contrast sprechen, als der vorhin betrachtete Versuch, weil bei allen diesen Versuchen die Farbe, zu welcher das Complement entsteht, immer gleichzeitig dem Auge gegenwärtig ist, entweder im Reflex oder in der Farbe des Glases, mit welchem der Versuch angestellt wird. Sie sind nur Abänderungen des Versuches *ohne* Pappschirm, der an sich nichts beweist, nicht aber Abänderungen des Versuches mit Pappschirm.

Prof. Osann hegt allerdings die Ansicht, dafs farbige Gläser an der Vorderfläche die Ergänzungsfarbe des Lichts reflectiren, welches sie durchlassen. Diese Ansicht ist aber, wenn anders mein Auge nicht gänzlich lügt, *gewifs* falsch. Sein Beweis ist folgender: »Hält man ein farbiges Glas gegen einen schwarzen Grund, oder nimmt man ein, auf einer Seite geschwärztes Glas, und hält es dergestalt, dafs die farbige Seite dem Auge zugekehrt ist, und zugleich die ist, auf welche das Licht fällt, so sieht man das Glas oder die auf der Rückseite geschwärzte Seite complementär gefärbt.«

Die Richtigkeit dieser Thatsache mufs ich aber durchaus in Abrede stellen. Schwärzt man ein farbiges, sey es hell oder dunkel gefärbtes, Glas *auf seiner ganzen Hinterfläche* mit einem schwarzen Firnifs, wodurch die Reflexion von dieser Hinterfläche aufgehoben wird, so erscheint die Vorderfläche in reflectirtem Lichte überhaupt fast nur schwarz; die, wenig deutliche, Nüance aber, die man noch wahrnimmt, gehört sicher der gewöhnlichen, nicht der complementären, Farbe des Glases an.

Dafs ich mich hierüber nicht täusche, beweist die Uebereinstimmung meiner Zuhörer über die Nüance eines solchen Glases, was ich ihnen vorlegte, ohne sie vorher von seiner Farbe in Kenntnifs zu setzen. Es war ein hellgrünes Glas, was nach der Ueberfirnissung tief schwarzgrün erschien. Ein hellgelbes Glas erschien nach der Ueberfirnissung dunkel gelbbraun. Hält man ein hellfarbiges Glas, anstatt es zu schwärzen, blofs gegen einen schwarzen Hintergrund, während man es im reflectirten Lichte betrachtet; so tritt sogar die gewöhnliche Farbe des Glases mit grofser Bestimmtheit hervor; unstreitig weil hier auch das von der zweiten Oberfläche zurückgeworfene Licht, welches beim doppelten Durchgange durch das Glas die complementären Strahlen durch Absorption verloren hat, zum Auge gelangt.

Die Osann'sche Angabe würde unerklärlich seyn, wenn nicht bei einer Art, den Versuch anzustellen, wirklich (aber auch sehr begreiflich) die Complementärfarbe hervorträte. Wenn man nämlich *blofs einen Fleck* auf der Hinterseite eines hellfarbigen Glases schwärzt, so sieht man in der That die schwarze Stelle bei Betrachtung im reflectirten Lichte, besonders wenn man das weifse Licht eines bedeckten Himmels sich darin spiegeln läfst, deutlich mit der Complementärfarbe des Glases nüancirt, und zwar vorzugsweise an den Rändern, aus dem Grunde, weil jetzt der Contrast zu der eigentlichen Farbe des Glases, welche in der Umgebung des schwarzen Flecks erscheint, sich geltend macht. Diese complementäre Farbe verschwindet aber, wenn man den Umkreis des schwarzen Flecks so verdeckt, dafs von der eigentlichen Farbe des Glases nichts sichtbar wird, so wie sie bei sehr dunkelgefärbten Gläsern, die im reflectirten Lichte keine deutliche Färbung zeigen, überhaupt nicht wahrgenommen wird, weil dem Auge hier die Empfindung des Contrasts abgeht.

Ein Versuch, bei welchem man sich recht augenfäl-

lig von dem Ungrunde der Osann'schen Ansichten überzeugen kann, ist folgender: Man überfirnisse die eine Hälfte eines hellfarbigen Glases schwarz, lasse aber die andere frei, und betrachte in diesem Glase das Spiegelbild eines, an eine Fensterscheibe geklebten Streifchen schwarzen Papiers. Wenn man das Glas so hält, daſs das Spiegelbild von der ungefirniſsten Fläche zurückgeworfen wird, so sieht man, wie angegeben, ein schönes Doppelbild, mit Complementärfarben; bewirkt man aber durch eine geringe Abänderung in der Neigung des Glases, daſs das Spiegelbild auf der gefirniſsten Fläche erscheint, so ist sofort das eine Bild, und zugleich *beide* Farben verschwunden; es erscheint ein rein schwarzes Bild in einem rein weiſsen Grunde, wofern nämlich der Hintergrund des Papierstreifchens ein weiſs bedeckter Himmel ist.

Wenn ich durch diese Versuche die von Osann supponirte objective Complementärfärbung der Farbengläser an ihrer ersten Oberfläche hinlänglich glaube widerlegt zu haben, so halte ich es andererseits noch nicht für experimental entschieden, ob sie *dieselbe* Färbung, die sie im durchgelassenen Lichte zeigen, an der ersten Oberfläche durch zerstreuende Reflexion (in sofern die spiegelnde Reflexion nichts zur eigenthümlichen Farbe der Körper beiträgt) in merklichem Grade darbieten. Denn wiewohl man angeführtermaſsen die Farbe eines an der Hinterfläche geschwärzten Glases öfters wohl noch zu erkennen im Stande ist, so könnte dieſs doch darauf beruhen, daſs durch den schwarzen Firniſs die Reflexion von der Hinterfläche nicht vollkommen aufgehoben werden kann, da die schwärzesten Körper immer noch einen nicht zu vernachlässigenden Antheil Licht zurückwerfen; und so muſs sich freilich Licht, welches vermöge zweimaligen Durchgangs durch das Glas dessen Färbung angenommen hat, dem von der ersten Oberfläche zurückgeworfenen Lichte beimengen.

Ich möchte diefs in der That für das Wahrscheinlichste halten, denn jener Rückstand von Färbung, der nach der schwarzen Ueberfirnissung noch wahrgenommen wird, ist um so deutlicher, je heller das Glas ist, und bei ganz dunkel gefärbten Gläsern läfst sich selbst ohne Firnifs nichts mehr von der Farbe mittelst zurückgeworfenen Lichts erkennen; sie erscheinen, auf schwarzes Papier gelegt, wie man auch das Licht auffallen lassen mag, so schwarz, dafs man ihre Farbe durchaus nicht mehr errathen kann.

Die Ansicht, die man a priori über diesen Gegenstand zu fassen hat, dürfte die seyn, dafs durchsichtige farbige Mittel überhaupt im zurückgeworfenen Lichte auf dieselbe Weise gefärbt erscheinen, als sie bei kleinster Dicke im durchgehenden erscheinen. Denn da man Grund hat anzunehmen, dafs das zerstreute Licht der Körper, welches ihre Farbe giebt, erst aus einer kleinen Tiefe zurückgeworfen wird, so wird sich hier schon dieselbe Absorption daran äufsern können, die sich auf das durchgehende Licht in der ersten dünnen Schicht äufsert. Die bekannten Erscheinungen an mehreren farbigen Flüssigkeiten (Lackmus, Saftgrün u. s. w.) stimmen hiemit überein. Auch die Versuche, durch welche Prof. Osann den durch farbige Gläser erzeugten complementär gefärbten *Schatten* eine objective Natur zu vindiciren sucht, haben wir bei der Wiederholung nur Beweise gegen eine solche geliefert. Um mit Bequemlichkeit Versuche über diese Schatten anzustellen, habe ich im Fensterladen eines finsteren Zimmers zwei quadratische Oeffnungen von 6 Par. Zoll Seite, deren Mitten einen Abstand von nahe 2 Fufs von einander haben, horizontal neben einander anbringen lassen, versehen mit Fugen an den oberen und unteren Rändern, um theils undurchsichtige Schieber zur Verkleinerung oder Verschliefsung des Lumens, theils Farbengläser horizontal einschieben zu können. In die eine Oeffnung schiebt man ein Farben-

glas ein, durch die andere läfst man das Tageslicht einfallen, und verkleinert letztere durch den undurchsichtigen Schieber so weit, bis der Complementärschatten sich mit dem Maximum der Intensität gefärbt zeigt. Man kann es solchergestalt immer dahin bringen, dafs die Intensität seiner Färbung der Färbung des benachbarten objectiven Lichts an Intensität nichts nachgiebt. Immer erfordert diefs, dafs die tageshelle Oeffnung kleiner sey als die farbige. Nicht nur fällt mit dieser einfachen Vorrichtung die Erscheinung der farbigen Schatten ausnehmend schön, zum Theil wahrhaft prachtvoll aus, sondern es lassen sich auch, indem man es in seiner Gewalt hat durch Abänderung des Gröfsen-Verhältnisses beider Lumina das Verhältnifs der Dunkelheit und Färbungsintensität beider Schatten abzuändern, Versuche über die Complementärfarben durch Contrast damit anstellen, welche von Wichtigkeit für die Theorie desselben sind, und auf welche ich in einer künftigen Fortsetzung dieser Untersuchungen zurückkommen werde. Ich glaube, dafs eine Vorrichtung dieser Art in keinem optischen Zimmer fehlen sollte. Wo die Localität eine solche nicht anzubringen erlaubt, würde man sie in einem, auf ähnliche Art, als eine Camera obscura eingerichteten, schwarzen Kasten anbringen können.

Auch Abgesehen von dem Vortheile, den die hier beschriebene Vorrichtung hinsichtlich der leichteren und sicheren Abänderung der Versuche gewährt, verdient sie unbedingt den Vorzug vor der gewöhnlich angewandten wo man zwei Kerzen in ein finsteres Zimmer stellt, deren eine man mit einem Farbenglase bedeckt, theils, weil das Licht der Kerze, wenn es nicht sehr intensiv ist durch Farbengläser zu stark geschwächt wird, hauptsächlich aber deshalb, weil es an sich rothgelb ist und dadurch die Erscheinung complicirt.

In der That, wenn man das eine Lumen im Fensterladen mit dem undurchsichtigen Schieber ganz schliefst

und eine gewöhnliche Kerze in das Zimmer setzt, so erscheint der von ihr geworfene, durch das zweite, gehörig verkleinerte, offene Lumen von Tageslicht beleuchtete Schatten schon ohne Anwendung eines Farbenglases (selbst bei ganz bedecktem, mithin direct kein merkliches Blau liefernden Himmel) schön blau, und zugleich der von der Kerze beleuchtete Schatten gelb. Bedeckt man noch überdieſs das Tages-Lumen mit einem blauen Glase, so wird diese Erscheinung ausnehmend schön. Bedeckt man aber umgekehrt die Oeffnung mit einem blaſs rothgelben Glase, so ist, wenn das ganze Lumen dazu verwandt wird, die Färbung sehr unscheinbar; verkleinert man aber das mit dem gelben Glase bedeckte Lumen immer mehr, so nimmt der von ihm beleuchtete Schatten nun sogar eine blaugrüne Färbung an; was erstens beweist, daſs selbst in dem Fall, wo beide Schatten mit gleichfarbigem Lichte beleuchtet werden, der eine (särker gefärbt) den andern complementär gefärbt erscheinen lassen kann [1]); zweitens, daſs in diesem Falle die Farbe der Kerze die des blaſs rothgelben Glases zu überwiegen vermag. Wendet man statt des blaſs rothgelben Glases ein dunkel rothgelbes an, so kehrt sich dann die Erscheinung um, indem sich jetzt der von der Kerze beleuchtete Schatten complementär färbt.

Der Beweis, den Prof. Osann für die objective Natur der complementären Schattenfärbung giebt, ist der (diese Ann. XLII S. 73), daſs, wenn man den von der ungefärbten Lichtflamme beschienenen Schatten durch eine Pappröhre so betrachtet, daſs er für sich allein das Gesichtsfeld erfüllt, man denselben eben so gefärbt erblickt, als wenn man ihn ohne dieselbe betrachtet.

1) Noch directer überzeugt man sich von diesem interessanten Resultat, an das sich noch gar manche Versuche knüpfen lassen, die ich hier übergehe, dadurch, daſs man eins von beiden Lumina mit einem hellen, das andere mit einem dunkeln Glase von derselben Farbe verschlieſst.

Der Versuch selbst ist unzweifelhaft richtig, beweist aber nicht, was er beweisen soll, vielmehr bei Anwendung einiger Abänderungen das Gegentheil. Nehme ich, nachdem die farbigen Schatten schon erzeugt und mit bloſsem Auge betrachtet worden sind, die inwendig geschwärzte Papprӧhre vor das eine Auge (wobei natürlich das andere geschlossen werden muſs) und richte sie auf den complementären Schatten, so glaube ich ebenfalls die Färbung unverändert fortbestehen zu sehen. Aber dieſs ist auch noch dann der Fall, wenn ich während fortgesetzten Durchsehens das Farbenglas von der Oeffnung wegnehme oder wegnehmen lasse; ja selbst dann noch, wenn das Farbenglas mit einem ganz anderen, von selbst geradezu complementär in Verhältniſs zum ersten gefärbten, vertauscht wird. Erst wenn, nach einem beliebigen Wechsel dieser Art, die Röhre vom Auge genommen wird, so daſs dieses vom neuen Contrast afficirt werden kann, erscheint der Schatten in der, durch das neue Farbenglas geforderten, Complementärfarbe, ein Uebergang, der in hohem Grade frappant ist. Es findet also eine thatsächliche Neigung der Complementärfarbe statt, nachdem sie einmal im Auge erzeugt ist, selbst nach Aufhören ihres Ursächlichen noch fortzubestehen.

Ganz anders verhält sich der objectiv gefärbte Schatten. Blickt man nämlich durch die schwarze Röhre auf diesen Schatten und wechselt das Farbenglas, so erkennt man den Wechsel sofort an der entsprechend veränderten Farbe des Schattens. Nimmt man aber das Farbenglas ganz weg, so daſs jetzt durch beide Oeffnungen Tageslicht einfällt, so geht in demselben Augenblicke die objective Farbe unter Erhellung momentan in die complementäre über [1]), was übrigens bloſs ein besonderer

1) Diese Complementärfärbung ist inzwischen viel minder intensiv und viel flüchtiger, als die, welche erscheint, wenn die Farbenöffnung während des Durchsehens durch die Röhre ganz verdeckt wird, wo-

Fall derjenigen Complementärfarben ist, von denen im folgenden Abschnitt die Rede seyn wird.

Die hier angeführten Versuche habe nicht nur ich selbst sehr oft und an verschiedenen Tagen mit durchaus constantem Erfolge wiederholt, sondern auch, wegen des Auffallenden, was sie darbieten, und um ganz sicher zu seyn, dafs nicht Selbsttäuschung oder eine besondere Eigenthümlichkeit meines Gesichtsorgans dabei im Spiele sey, dieselben zu verschiedenen Zeiten von neun bis zehn anderen Personen, grofsentheils unabhängig von einander, anstellen lassen, denen die Bedeutung und die Absicht dieser Versuche gröfstentheils gänzlich unbekannt war. Ich liefs sie durch die geschwärzte Röhre nach dem einen oder andern Schatten blicken, während ich das Farbenglas an der Oeffnung vertauschte oder entfernte, oder (vergleiche die nachfolgenden Versuche) die Oeffnung ganz schlofs, und fragte sie nach der Art der Färbung, die sie wahrzunehmen glaubten. Ein Einziger darunter, der auch bei anderen Versuchen wenig Empfänglichkeit für subjective Complementärfarben verrieth, gab Folgendes an: er konnte, wenn er die Röhre vor das Auge genommen, überhaupt keine recht bestimmte Färbung mehr am Complementärschatten wahrnehmen, wenn ihm gleich solche vorher deutlich erschienen war; der Schatten erschien ihm, wie auch das Farbenglas gewechselt wurde, während er die Röhre vor dem Auge behielt, grau, ohne dafs er sich getraute, von einer entschiedenen Färbung zu sprechen. Wenn er andererseits durch die Röhre auf den objectiv gefärbten Schatten blickte, so schien ihm derselbe bei Wegnahme des Farbenglases (oder völligem Schlufs der Oeffnung) blofs sich zu erhellen oder zu verdunkeln, ohne dafs er eine Complementärfarbe deutlich bemerkte. Die Angaben *al-*

bei sich der angeschaute Schatten verdunkelt. Vergleiche das weiterhin Folgende.

ler anderen dagegen stimmten zu meiner eigenen Ueberraschung hinsichtlich beider Schatten auf's Genaueste und in allen Punkten mit denen überein, die ich oben nach eigenen Beobachtungen aufgezeichnet habe; und nichts glich der Verwunderung, welche Manche äufserten, wenn sie bei Wegnahme der (auf den complementären Schatten gerichteten) Röhre die Farbe unter ihren Augen plötzlich verwandelt sahen, nachdem ich das Farbenglas zuvor vertauscht hatte.

Nicht minder beweisend gegen Osann, als alles Vorstehende, ist es, dafs, wenn man schon eher durch die Röhre auf den complementären Schatten sieht, als man die eine Oeffnung mit dem Farbenglase verdeckt, man den Eindruck der Complementärfarbe gleich anfangs nicht mehr erhält. Im Gegentheil, wenn man in diesem Falle eine Färbung erblickt (was der Fall seyn wird, wenn durch die andere Oeffnung nicht zu viel weifses Licht einfällt oder dieselbe ganz geschlossen wird), so ist es die objective Färbung des Farbenglases selbst, wovon sich der Grund aus dem weiterhin Folgenden ergeben wird.

Man mufs übrigens zu allen diesen Versuchen eine inwendig geschwärzte Röhre anwenden, sonst wird durch dieselbe keinesweges das objective Sonnenlicht in der Umgebung des betrachteten Schattenflecks gehörig vom Auge abgehalten; vielmehr geschieht es leicht, dafs das untere Ende der Röhre, zumal etwas entfernt vom complementären Schatten gehalten, einen starken Reflex der, von den Gegenständen und Wänden des finstern Zimmers zerstreut zurückgeworfenen, objectiven Farbe zeigt, und dann hat die Fortdauer der complementären Farbe in dem durch die Röhre angeschauten Schatten ohnehin nichts Auffallendes.

Durch diese zerstreuende Zurückwerfung, welche das Farbenlicht im finstern Zimmer erfährt, und wodurch es natürlich auch einigermafsen den complementärgefärb-

ten Schatten erhalten mufs (nur dafs der subjective Eindruck überwiegt), erklärt sich folgende, dem ersten Anschein nach sehr anomale Erscheinung.

Nachdem man den complementären Schatten mit blofsem Auge angeschaut hat, nehme man die Röhre vor und betrachte ihn durch dieselbe, wo angeführtermafsen der complementäre Eindruck noch wird fortzubestehen scheinen. Schliefst man nun, während diefs statt hat, die Oeffnung, durch welche das Tageslicht einfällt, so nimmt der Schatten, indem er dabei natürlich viel dunkler wird, sogleich die objective Farbe des Glases an, mit welchem die andere Oeffnung verdeckt ist. Dafs diese Färbung wirklich von objectiver Beschaffenheit sey (herrührend von zerstreuender Zurückwerfung des Farbenlichts in den Schatten hinein, in welchem es früher, wegen Ueberbietung durch das Tageslicht unmerklich war), ergiebt sich aus folgender Abänderung des Versuches.

Man bedecke die eine beider Oeffnungen mit einem Farbenglase und schliefse die andere ganz. Der einfache Schatten, welchen jetzt das Farbenglas giebt, zeigt immer noch, sowohl nach meinem eigenen Urtheil, als dem Urtheil Mehrerer, die ich darum befragt habe, etwas von der, durch den Contrast mit der umgebenden Farbenbeleuchtung geforderten, Nüance, obschon viel undeutlicher, als wenn man eine angemessene Menge Tageslicht zuläfst [1]). Betrachtet man aber jetzt diesen Schatten durch die geschwärzte Röhre, so nimmt er sofort deutlich die Tinte des Farbenglases selbst an, und diefs ist, wie schon oben bemerkt, auch dann der Fall,

1) Diefs erklärt sich sehr wohl daraus, dafs sich bei Abhaltung des Tageslichts kein objectives weifses Licht mehr vorfindet, an welchem die subjective Zerlegung in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil vor sich gehen könnte. Der wahrgenommene Rest von Färbung kann nur aus der inneren Lichterzeugung im Auge (s. den folgenden Abschnitt) seinen Ursprung haben. Es wird, wie man sieht, hiedurch sogar der Eindruck des objectiven Farbenlichts, welches zerstreut in den Schatten hineinfällt, überboten.

wenn man die Röhre eher vor das Auge nimmt, als man die Oeffnung mit dem Farbenglase verdeckt; man erkennt ferner, während des Hinblicks auf diesen Schatten durch die Röhre, an der Veränderung der Farbe des Schattens richtig die Farbe der Gläser, womit ein Anderer die Oeffnung wechselnd verdeckt. Es trägt also diese Farbe ganz den Charakter einer objectiven. Im Fall man, beim Hinblick durch die Röhre auf den eigentlich objectiven Schatten, die Farbenöffnung ganz schliefst, so geht die Farbe des Schattens eben so wie beim Wegnehmen des Farbenglases in die Complementärfarbe über, natürlich unter starker Verdunklung.

Prof. Osann bezieht sich auf Versuche mit einer monochromatischen Lampe (diese Ann. Bd. XLII S. 73), welche für die objective Natur complementärer Schattenfärbung sprechen sollen. Auch diese Versuche aber haben mir nur Resultate dagegen geliefert, indem der von homogenem gelben Lichte beleuchtete Schatten im Allgemeinen ganz unverkennbar die complementäre (z. B. grüne, rothe, wenn auch wohl durch Gelb etwas modificirte) Farbe desjenigen, mit einem Farbenglase bedeckten, annahm, durch welches er erzeugt wurde, wiewohl das gelbe Licht Strahlen von der Natur dieser complementären Färbung gar nicht enthielt.

Was die vielbesprochenen blauen Schatten anlangt, die man öfters zufällig im Freien oder in Zimmern unter dem Einflufs des Himmelslichts und einer zweiten Beleuchtung, gewöhnlich von einer Kerze oder der untergehenden Sonne, entstehen sieht, und die Pohlmann zum besonderen Gegenstande seiner Abhandlung gemacht hat, so kann es mir nicht einfallen zu läugnen, dafs in dem Falle, wo wirklich blaues Himmelslicht den einen von zwei Schatten beleuchtet, diefs Blau auch einen *objectiven* Antheil an seiner Färbung haben könne; es scheint sogar sich diefs von selbst zu verstehen. Eine andere Frage ist, in wie weit diefs objective Blau *we-*

sentlich zur Erscheinung ist, ob sein Einflufs überhaupt *merklich* ist, und ob nicht, ganz unabhängig von demselben, durch blofs subjective Bildung diese Färbung unter den Umständen, wo sie sich zeigt, auch entstehen könne.

Meines Erachtens hat Hr. Pohlmann das Verdienst, seiner fleifsigen, und an sich nur richtige, wenn auch zu wenig abgeänderte Beobachtungen und Versuche enthaltenden, Abhandlung dadurch vermindert, dafs er aus diesen Beobachtungen allgemeinere Folgerungen zieht, als sie zulassen, indem er ohne Einschränkung dadurch nachweisen will, »dafs nur eine Lichtgattung, die an sich blau war, solche Wirkungen hervorbringen könne.«

Eine sorgfältige Wiederholung und Abänderung seiner Versuche hat mich vielmehr die Schlüsse ziehen lassen: *a*) dafs unter dem Einflufs des Kerzenlichts, oder überhaupt eines rothgelben Lichts, es der Mitwirkung eines objectiven blauen Lichts durchaus nicht bedürfe, um die Entstehung der blauen Schatten zu veranlassen und zu erklären; und dafs wirklich, wenn Kerzenlicht und Himmelslicht zusammenwirken, ersteres den überwiegenden Einflufs an der Erscheinung habe.

b) Dafs aber allerdings, so wie es bei Gegenwart eines objectiv rothgelben Lichts keines blauen bedarf, um einen blauen und gelben Schatten zu erzeugen, so es umgekehrt bei Gegenwart des objectiv blauen Himmelslichts auch keines rothgelben Lichts bedürfe, um beide Schatten zu erzeugen.

c) Dafs sämmtliche Eröterungen und Versuche Pohlmann's nicht beweisen, was sie beweisen sollen, mit Ausnahme der einzigen Beobachtung, welche die Erzeugung blauer und gelber Schatten durch Beleuchtung aus verschiedenen Himmelsgegenden betrifft.

Zuvörderst mufs ich wiederholen, dafs ich sehr schönes Blau auch dann erhalten habe, wenn ich den Schatten, den eine Kerze im finstern Zimmer warf, von dem,

durch eine Oeffnung eindringenden, Tageslichte bei ganz bedecktem Himmel und selbst mit dichtem Schneegestöber erfüllter Luft beleuchten liefs. Hr. Pohlmann sucht allerdings diesen, schon früher auch von Göthe gemachten, Einwurf dadurch zu entkräften (XXXVII, S. 328), dafs er behauptet, das Grau des bedeckten Himmels sey im Grunde doch blau, denn der Durchgang der blauen Strahlen durch Wolken könne keine Veränderung derselben hervorbringen. Aber wenn uns dieses supponirte Blau des bedeckten Himmels doch bei directer Betrachtung vollkommen grau *erscheint*, wie können wir ihm a priori zumuthen, etwas zum scheinbaren Blau des Schattens beizutragen? Man kann freilich sagen: erst durch den Contrast mit dem Rothgelb des Kerzenlichts wird das Blau deutlich; allein es handelt sich ja eben darum, einen von diesem Contrast unabhängigen Einflufs des Blau nachzuweisen; denn wenn wir einmal den Contrast zu Hülfe nehmen, so braucht es eines besonderen *Blau* gar nicht, da der Contrast ja erweislich (nach den Versuchen mit den Farbengläsern) hinreicht, auch aus dem *weifsen* Lichte das Blau zum Vorschein zu bringen.

Dafs übrigens der Himmel in der That grau und nicht blau erscheint, erklärt sich sehr wohl aus der bekannten Eigenschaft der nebelartigen Dünste, das weifse Licht nicht nur unzerlegt durchzulassen (woher die silberweifse Farbe der durch Nebel gesehenen Sonne), sondern auch (einem anderen Antheile nach) unzerlegt nach allen Seiten zu zerstreuen, woher uns ja der Himmel am Horizonte viel weifslicher erscheint, als nach dem Zenith zu. Mag es seyn, dafs blaue Strahlen bei bedecktem Himmel eben so wie bei heiterem zu unserem Auge gelangen, so mischt sich ihnen doch im ersten Falle so viel zerstreutes weifses Licht bei, dafs der Eindruck des Blau darin erlischt, und die Gegenwart desselben für unser Auge überhaupt gleichgültig wird, indem es zu dem Blau, was im weifsen Licht ohnehin enthalten ist, jetzt

nur noch einen, nicht mehr in Betracht kommenden Zuwachs liefert; so dafs, was durch das Blau im weifsen Licht allein nicht geleistet zu werden vermag, eben so wenig für unser Auge durch das, mit dem unmerklichen Zuwachs von Blau vermehrte weifse Licht wird geleistet werden können. Pohlmann selbst benutzt (S. 329 seiner Abhandlung) das Erlöschen der Wirkung des Blau in beigemengtem weifsen Lichte zur Erklärung, warum wir am Mittage im Freien keine blauen Schatten sehen; dann aber fordert es die einfache Consequenz, auch nicht mehr die Wirkung des, dem Himmelsgrau beigemengten Blau geltend zu machen.

Was nun die *Versuche* Hrn. Pohlmann's anlangt, so ist zuvörderst der Versuch, nach welchem der durch das Himmelslicht unter Mitwirkung einer Kerze erzeugte Schatten blau bleibt, auch wenn man ihn durch ein geschwärztes Rohr betrachtet [1]), nach dem zu beurtheilen, was ich über das Beharren des vorher gesehenen subjectiven Eindrucks im Auge gesagt habe. Mir selbst hat er folgendes Resultat gegeben: Bei einem hellblauen Himmel erzeugte ich einen schönen blauen Schatten durch die eine Oeffnung im finstern Zimmer (die ich so weit verkleinerte, bis das Blau am deutlichsten hervortrat), und durch eine in das Zimmer gestellte Kerze. Sehe ich nun durch das geschwärzte Rohr auf den Schatten, nachdem ich ihn zuvor mit freiem Auge betrachtet hatte, so schien mir, in Uebereinstimmung mit dem Früheren, das Blau allerdings noch fortzubestehen. Nahm ich aber die Röhre vor das Auge, während die Kerze verdeckt war, und richtete sie auf den, jetzt grau erscheinenden, Schatten, den die Oeffnung warf, so nahm dieser, wenn ich nun die Kerze aufdeckte, statt einer blauen vielmehr

1) Durch einen ähnlichen Versuch glaubt auch Eckermann in seinen bekannten Gesprächen mit Göthe dessen Ansicht von der subjectiven Erzeugung des Blau der Schatten widerlegt zu haben; wie man sieht, fälschlich.

eine unverkennbar rothgelbe Nüance an, die erst, wenn ich die Röhre vom Auge nahm, oder auf die gemeinschaftliche Gränze beider Schatten richtete, so dafs das Auge vom rothgelben directen Lichte der Kerze mit afficirt werden konnte, sich in Blau verwandelt. Die Entstehung dieses Rothgelb erklärt sich zufolge der oben mitgetheilten Versuche durch das von den (ganz blafs grünlich, fast grau gefärbten) Wänden des Zimmers zerstreut zurückgeworfene Licht der Kerze. Es weist also dieser Versuch auf das Directeste nach, dafs unter diesen Umständen das objective Himmelblau gar keinen Antheil an der Erscheinung hat, da vielmehr beide objective Lichter hier eigentlich rothgelb sind.

Noch weniger beweisend ist folgender Versuch Pohlmann's (diese Ann. Bd. XXXVII S. 327): erzeugt man mittelst Tages- und Kerzenlichts einen blauen und gelben Schatten neben einander, und richtet ein vor das Auge gehaltenes Rohr auf den Umrifs des Schattens, so dafs die Hälfte des übersehenen Feldes blau, die andere Hälfte im Kerzenlichte weifslich erscheint, so färbt sich im Augenblick, wo man das Kerzenlicht auslöschen läfst, die ganze Fläche blau; im Augenblicke, wo man das Tageslicht auslöschen läfst, die ganze Fläche gelb. — In der That könnte man durch ganz analoge Versuche eben so gut beweisen, dafs die Atmosphäre eine objective rothe, gelbe, grüne oder überhaupt beliebige Farbe zu dem farbigen Schatten hergiebt. Stellt man nämlich den Versuch im finstern Zimmer, z. B. mittelst eines grünen Glases (welches die Kerzen ersetzt) und Tageslichts an, dafs ein grüner und rother Schatten neben einander fallen, und betrachtet die Gränze beider durch eine Röhre, so wird, im Augenblick, wo man das grüne Glas verdeckt oder wegnimmt, das ganze, erst halb rothe, halb grüne, Gesichtsfeld sich mit Roth erfüllen; verdecke ich dagegen das Tageslicht, so erfüllt sich das ganze Gesichtsfeld mit Grün. Andere Gläser bieten analoge

loge Erfolge dar, die, je nach den Umständen der Helligkeit, bald mehr, bald weniger deutlich, immer aber in der betrachteten Weise erscheinen.

Der Erfolg dieser Versuche erklärt sich mit Hinblick auf die oben von mir angeführten Versuche so: blicke ich durch die Röhre auf die Gränze des grünen und rothen (oder bei Anwendung der Kerze: des gelben und blauen) Schattens, und beseitige jetzt das objective grüne (oder gelbe) Licht; so scheint die complementär gefärbte Hälfte ihre Farbe wegen der Beharrung der subjectiven Empfindung zu behalten, die Farbe der objectiv gefärbten Hälfte geht aber in das Complement über, eben so wie die Farbe eines grünen Papiers, wenn man es unter dem Auge wegzieht, ihr rothes Complement nach sich läfst. Löscht man aber das Tageslicht aus, so erscheint die eine Hälfte des Gesichtsfeldes jetzt durch das direct einfallende Grün wie vorher, die andere durch das von den Wänden u. s. w. zerstreut darauf fallende Grün, welches nun nicht mehr im Tageslicht erlischt, gefärbt.

Der Versuch, den Pohlmann, S. 327, als zur vollen Bestätigung seiner Ansicht dienend mittheilt, läfst sich aus dem Gesichtspunkte rein subjectiver complementärer Nachbilder erklären.

Nicht mehr als die vorigen Versuche beweist ferner der, durch eigene Wiederholung von mir ganz richtig befundene, Versuch (S. 335), nach welchem der Schatten, den brennender Phosphor wirft, bei Erleuchtung durch das Tageslicht blau erscheint. Beweisend soll er in sofern seyn, als das Licht des Phosphors weifser erscheine, als das der Kerzen, mithin der Contrast zum Gelb oder Rothgelb hier nicht in Betracht kommen könne. Allein das Licht des brennenden Phosphors ist nichts weniger als weifs, und der beste Beweis, dafs überflüssig genug gelbe Strahlen darin enthalten sind, um ein blaues Complement zu erzeugen, ist der, dafs, wenn man im

ganz verdunkelten Zimmer zwei Schatten, den einen von einer Wachskerze, den andern von brennendem Phosphor werfen läfst, der von ersterer beleuchtete Schatten ganz entschieden bläulich, der letztere gelblich erscheint; ein Versuch, den ich mehrmals mit gleichem Erfolg wiederholt habe. Der brennende Phosphor giebt also sogar mehr rothgelbes Licht, als die Kerze. Man erkennt übrigens schon mit blofsem Auge eine gelbe Nüance am Licht des brennenden Phosphors (Pohlmann selbst wagt nicht, es geradezu weifs zu nennen), und wenn es, direct betrachtet, selbst weifser erscheint, als gewöhnliches Kerzenlicht, so folgt daraus noch ganz und gar nicht, dafs es deshalb wirklich verhältnifsmäfsig weniger Gelb enthält, als dieses, und dafs die *von ihm beleuchteten* Gegenstände auch weniger gelb erscheinen müssen, als mit gewöhnlichen Kerzen erleuchtet. Es kommt nämlich hiebei ein, wie es scheint bisher wenig beachteter, Umstand in Betracht, dafs nämlich jedes Farbenlicht, wenn es intensiv wird, einen Eindruck auf das Auge macht, der sich dem Weifs sehr nähert. Es gab sich mir diefs sehr auffallend bei gewissen, in der Fortsetzung dieser Untersuchungen mitzutheilenden, Versuchen zu erkennen, wo ich durch Farbengläser direct in die Sonne sah. Kaum liefs sich auf solche Weise in der Sonne die Nüance des Glases erkennen; während sich diese lebhaft an dem Sonnenbilde zeigte, was durch dieselben Gläser auf einer gegenübergestellten weifsen Tafel erzeugt wurde, wenn ich mit einem solchen Glase eine kleine Oeffnung im finstern Zimmer bedeckte.

Alle diese Versuche, die ich hier gegen Hrn. Pohlmann angeführt habe, beweisen inzwischen nur, dafs, wenn das Himmelslicht mit *Kerzenlicht* zusammenwirkt, die Erzeugung des blauen Schattens hauptsächlich vom letzteren, als dem überwiegend gefärbten, ausgeht, dagegen beweist die Erfahrung Pohlmann's, welche die Erzeugung gelber und blauer Schatten durch Beleuch-

tung von Seiten verschiedener Himmelsgegenden trifft (S. 338), ganz richtig, dafs, wo kein überwiegendes gelbes Licht vorhanden ist, auch das objective Blau des Himmels selbst Anlafs zur Erzeugung complementärer Schatten werden kann. Auch zu Beobachtungen über diesen Punkt bieten die beiden Oeffnungen im Laden des finstern Zimmers trefflich Gelegenheit dar. Wenn eine Seite des Himmels blau, die andere mit weifslichen Wolken bedeckt ist, so ist der Schatten, den die auf ersterer Seite befindliche Oeffnung beleuchtet, entschieden blau, der andere entschieden gelb. Nicht ohne Interesse habe ich die Veränderungen in der Färbung der Schatten verfolgt, welche sich im finstern Zimmer von einem Tage zum andern, je nach den Veränderungen des Himmels, darboten, und immer liefs sich nach stattfindenden Färbungsverhältnissen richtig errathen, auf welcher Seite des Himmels sich mehr Blau befand. Durch hinreichende Entfernung der, die Schatten auffangenden weifsen Tafel von den beiden Oeffnungen (wozu mein sehr langes optisches Zimmer gute Gelegenheit darbietet) liefs sich im Allgemeinen die Gleichheit der Färbung beider Schatten wieder herstellen, indem dann, wie leicht erhellt, die Strahlen merklich von derselben, beiden Oeffnungen gerade gegenüberliegenden, Himmelsgegend zur Tafel gelangen.

Auch dadurch kann man einen blauen und einen gelben Schatten erzeugen, dafs man bei blauem Himmel blofs durch eine einzige runde Oeffnung von einigen Quadratzollen Licht in's finstre Zimmer läfst, wenn nämlich die Oeffnung so gelegen ist, dafs die directen Sonnenstrahlen hindurchgehen können. Man fängt diese mit einer weifsen Tafel auf; sie bilden einen hellen Fleck auf der Tafel, der mit seinem zertreut zurückgeworfenen weifsen Lichte nun den Schatten beleuchtet, den das zugleich durch die Oeffnung dringende blaue Himmelslicht von irgend einem Körper giebt; während letz-

teres Licht zugleich den Schatten, der von ersterem Lichte entsteht, erleuchtet. Der durch das weifse Sonnenbild beleuchtete Schatten ist gelb, der andere blau.

Wenn man zwei Oeffnungen im Laden eines finstern Zimmers in einiger Entfernung von einander, vertical *über einander*, anbrächte, so würde sich wahrscheinlich (nach den Versuchen mit den gleichfarbigen Gläsern zu schliefsen) selbst *der verschiedene Grad* der Himmelsbläue, der in verschiedenen Höhen stattfindet, an der ungleichen Färbung der Schatten zu erkennen geben, und vielleicht wird sich auf diesen Umstand, mit Zuziehung einiger anderen Bestimmungen über die farbigen Schatten, mit deren Verfolg ich noch beschäftigt bin, ein Cyanometer gründen lassen. Ueberhaupt dürften die farbigen Schatten für die Chromometrie von Wichtigkeit werden. Directe Versuche über diesen Gegenstand habe ich mir für die Folge vorbehalten.

Alles über die Farben durch den Contrast bisher Erörterte enthält, wie man sieht, nichts was unsere Kenntnifs über dieselben positiv erweiterte, sondern dient nur dazu, den unnöthigerweise verrückten früheren Standpunkt, auf dem wir uns hinsichtlich derselben befunden haben, wieder herzustellen. Wie wenig wir über die Gesetze dieser Erscheinung noch im Klaren sind, möchte unter andern auch daraus erhellen, dafs bis jetzt noch nicht erklärt ist, warum unter Umständen die Farben durch den Contrast gar nicht merklich werden, während sie sich andere Male mit einer objectiven Kraft aufdringen. Betrachtet man ein schwarzes oder weifses Papier auf (oder neben) farbigem Papiere (oder umgekehrt) im gewöhnlichen Tageslichte, so wird man selten eine deutliche Färbung durch den Contrast wahrnehmen; warum erscheint doch also ein schwarzer Schatten so unverkennbar subjectiv complementär neben einem objectiv farbigen. Auch die oben von mir bemerkten Complementärfarben-Erscheinungen, welche man durch doppelte Re-

flexion von der Vorder- und Hinterfläche eines hellgefärbten Glases erhält, machen sich mit objectiver Kraft geltend, während ein schwarzer oder weifser Streifen, auf einem farbigen Papier liegend, in einem gewöhnlichen belegten Glasspiegel betrachtet, eben so wenig als bei directer Betrachtung eine deutliche Farben-Erscheinung zu zeigen pflegt. Dieser Unterschied hängt damit zusammen, dafs zum deutlichen Hervortritt der Complementärfarben ein gewisses Verhältnifs beider Lichter wesentlich ist, und die Vorrichtung der beiden Oeffnungen im finstern Zimmer giebt die beste Gelegenheit, Versuche hierüber anzustellen. Was aus solchen Versuchen hervorgeht, werde ich, nebst anderem hieher Gehörigen, in der Fortsetzung dieser Untersuchung mittheilen.

Beiläufig mag hier noch folgende, wie ich glaube von Anderen bis jetzt nicht aufgezeichnete, Art, eine subjective Complementärfärbung zu erzeugen, erwähnt werden, die bei meinen Augen sehr constant und entschieden Platz greift. Wenn ich ein Auge etwas seitlich drücke, so dafs mir ein Doppelbild von irgend einem betrachteten weifsen Gegenstande entsteht, so erscheint das Bild in dem gedrückten Auge (sey es das rechte oder linke, stets röthlich, das andere stets grünlich. Von meinen Zuhörern, welche ich diesen Versuch wiederholen liefs, fanden mehrere dasselbe; andere konnten nichts davon bemerken, wie überhaupt die Empfänglichkeit für die Wahrnehmung subjectiver Farben bei verschiedenen Personen sehr verschieden, und, wie es scheint, nicht eben eine Eigenthümlichkeit der kräftigsten Augen ist.

(Schlufs im nächsten Heft.)

III. *Ueber die Schwingungen der Luft in cylindrischen Röhren; von William Hopkins,*

Lehrer der Mathematik am Peter's College in Cambridge und Mitglied der Philosophical Society daselbst.

(*Transact. of the Cambridge Phil. Soc. Vol. V pt. II p.* 231.)

Die Aufgabe: zu bestimmen die Bewegung einer kleinen Schwingung, welche in einem elastischen Mittel längs einer prismatischen Röhre von unbegränzter Länge fortgepflanzt wird (so, daſs alle Theilchen in jedem auf der Axe der Röhre senkrechten Querschnitt gleiche Bewegung haben), ist längst von Euler und Lagrange gelöst. Allein die damit so nahe zusammenhängende Aufgabe, die Bewegung einer Luftschwingung in einer Röhre von begränzter Länge zu ermitteln, hat man nicht so genügend gelöst, weder für offene Röhren, noch für solche, die an einem Ende durch eine Substanz von einiger Elasticität verschlossen sind. Den Schwierigkeiten der ersten Aufgabe treten hier noch gröſsere hinzu, entspringend aus der Bestimmung der Bewegungsumstände, die, bei einer verschlossenen Röhre, an den Gränzen beider elastischen Mittel, oder, bei einer offenen, an dem Ende, wo die innere Luft mit der äuſsern in Gemeinschaft steht, stattfinden. Diese Bewegungen müssen sonder Zweifel aus der Beschaffenheit der Media, und der die Schwingungen erzeugenden und unterhaltenden Ursachen bestimmbar seyn, da nichts Willkührliches in ihnen liegt, ausgenommen, was die anfängliche Erschütterung betrifft. Indeſs ist mir nicht bekannt, daſs in der directen Lösung dieser Aufgabe, die gegenwärtig eine der gröſsten Lücken in der Anwendung der Mathematik auf die Physik ausmacht, irgend ein Fortschritt gemacht worden sey; und unvermögend, die Bewegungen an dem

Ende der Röhren durch Theorie oder Erfahrung zu bestimmen, sind wir zu *Voraussetzungen* genöthigt. Aus der Verschiedenheit in den vorausgesetzten Bedingungen ist die Abweichung entsprungen, welche die von den Mathematikern gegebenen Lösungen des in Rede stehenden Problems darbieten.

Der Grundsatz, von dem wir bei Aufstellung solcher Voraussetzungen ausgehen müssen, ist einleuchtend. Wir dürfen für sie nur solche Einschränkungen machen, die nothwendig sind, um aus unserer Analyse diejenigen Folgerungen zu ziehen, die eine Bestätigung durch Versuche erlauben; jede nur einigermafsen willkührliche Annahme mufs dieser Probe unterworfen werden, ehe sie auf unser Zutrauen Anspruch machen darf. Die physischen Bedingungen, von welchen die Lösungen dieses Problems abhängen (so weit als es verschieden ist von dem der Bewegung einer Welle längs einer gleichförmigen Röhre von unbestimmter Länge), sind weder aus diesem Grundsatz aufgefafst, noch, so viel ich weifs, dem Prüfstein der Erfahrung unterworfen worden. Hauptsächlich, um diese Lücken zu ergänzen, habe ich die Untersuchungen vorgenommen, deren Beschreibung ich nun die Ehre habe der Gesellschaft vorzulegen.

1) Die physischen Bedingungen, welche von Euler und den meisten Schriftstellern über diesen Gegenstand vorausgesetzt wurden, sind, dafs die Lufttheilchen an dem Ende einer *geschlossenen* Röhre immer in Ruhe bleiben, und dafs an dem Ende einer *offenen* Röhre keine Verdichtung stattfinde. Die erste Bedingung involvirte die Voraussetzung einer vollkommenen Festigkeit des die Röhre verschliefsenden Materials. Diefs kann nicht strenge richtig seyn, führt aber vermuthlich zu keinem recht merklichen Fehler bei der Beobachtung. Die zweite Bedingung setzt voraus, dafs während der ganzen Dauer der Schwingung, gleichwie bei völliger Ruhe, die äufsere Luft und die innere, unmittelbar am offenen Ende befindliche

gleiche Dichtigkeit haben. Diese Voraussetzung hat wenig für sich, auch nur annähernd richtig zu seyn; denn es ist schwierig einzusehen, wie sonach von dem offenen Ende der Röhre eine Schallwelle erzeugt und in der umgebenden Luft unterhalten werden könnte, und ganz unvereinbar scheint sie mit der Thatsache, dafs der Schall mit der Ursache, die ihn erzeugte, plötzlich aufhört. Betroffen von diesen Einwürfen, hat Hr. Poisson eine andere, auf offene, wie auf geschlossene Röhren anwendbare physische Bedingung vorausgesetzt, nämlich, dafs an dem Ende der Röhre, während der ganzen Bewegung, eine constante Relation stattfinde zwischen der Geschwindigkeit der Flüssigkeitstheilchen in jedem Augenblick und der Verdichtung derselben, und dafs diese Relation abhängig sey von der Natur der Substanz, mit welcher die Flüssigkeit an dem Ende der Röhre in unmittelbarer Berührung steht. Diese Bedingung ist offenbar weniger einschränkend als die von Euler, da sie nicht die Voraussetzung einer vollkommenen Rigidität der Körper einschliefst, und der Flüssigkeit an dem Ende der offenen Röhre einen gewissen Grad von Verdichtung und Verdünnung gestattet, wodurch dann die eben erwähnte Schwierigkeit in Bezug auf die Unterhaltung der Schallschwingungen von dem offenen Ende aus in die umgebende Luft gehoben ist, während sie andererseits das rasche Aufhören des Tons mit der die Luftschwingungen im Rohre erzeugenden Ursache einigermafsen erklärlich macht.

2) Die beiden zuvor genannten Mathematiker haben über diesen Punkt bei den Schwingungen elastischer Flüssigkeiten umständlich geschrieben. Auch Hr. Challis hat in seinem Aufsatze im dritten Bande der *Transactions* dieser Gesellschaft die Umstände, welche an dem geschlossenen oder offenen Ende einer tönenden Pfeife stattfinden, in Betracht gezogen, obwohl die Bestimmung derselben bei ihm mehr Neben- als Hauptsache ist. Er

nimmt an, daſs ein Impuls, der eine cylindrische Röhre entlang läuft, an dem andern Ende, wenn dasselbe geschlossen ist, mit unveränderter Intensität zurückgeworfen werde, daſs er aber, wenn die Röhre offen sey, in die umgebende Luft trete, ohne eine reflectirte Welle in die Röhre zurückzusenden. Wäre dieſs der Fall, so würde das zuvor erwähnte scheinbar augenblickliche Aufhören des Tons sogleich erklärt seyn; allein es giebt andere, eben so augenfällige Erscheinungen, über welche diese Hypothese keinen angemessenen Aufschluſs giebt.

3) Zu bemerken ist, daſs, nach Euler, entweder die Geschwindigkeit oder die Verdichtung der Theilchen am Ende der Röhre einen constanten, von der Zeit unabhängigen Werth besitzt, während Poisson diese Constanz für das Verhältniſs zwischen der Geschwindigkeit und Verdichtung annimmt. Es scheint mir indeſs nicht wahrscheinlich, daſs irgend eine dieser Bedingungen sich unabhängig von der Zeit bewähre. Alle die obigen Annahmen sind gleich willkührlich, und erfordern gleich stark durch Erfahrung geprüft zu werden. Diesen Weg einschlagend, habe ich gefunden, daſs keine der drei zuvor erwähnten Hypothesen in den aus ihnen sich ergebenden Folgerungen hinlänglich mit den beobachteten Erscheinungen übereinstimmt, um vollkommen zu genügen. Das Unzulängliche derselben ist besonders merkbar in der Lage der Knoten oder der Punkte der kleinsten Vibration bei einer offenen Röhre. Nach Euler's Hypothese würden diese Knoten Orte gänzlicher Ruhe seyn, und von dem offenen Ende genau um $\frac{1}{4}\lambda$ oder eine Viertel-Wellenlänge entfernt liegen. Nach Poisson's Hypothese würden die Knoten ebenfalls diese Lage haben, aber Punkte eines Vibrations-Minimums und nicht einer völligen Ruhe seyn. Aus Challis's Hypothese würde folgen, daſs es in diesem Fall keine Knoten gäbe, es sey denn, sie wären durch Schwingungen der Röhre selbst

erzeugt; eine Ursache, deren Unzulänglichkeit zur Hervorbringung irgend eines wahrnehmbaren Effects ein Jeder, der Versuche über diesen Gegenstand gemacht hat, sogleich erkennen mufs. Die Thatsachen sind sehr deutlich. Die Erfahrung zeigt, dafs es Knoten giebt, dafs diese aber nicht Punkte völliger Ruhe, sondern Vibrations-Minima sind, dafs sie ferner gleichen Abstand von einander haben, dafs aber, wenn man diesen Abstand durch $\frac{1}{2}\lambda$ bezeichnet, der Abstand des offenen Endes von dem nächsten Knoten bedeutend kleiner als $\frac{1}{4}\lambda$ ist. Ich will die experimentellen Resultate hier nicht weiter auseinandersetzen, sondern vorerst zeigen, wie die Theorie verallgemeinert werden kann durch Voraussetzung von Bedingungen, die weniger einschränkend sind, als die der zuvor genannten Schriftsteller. In der zweiten Abhandlung werde ich die Versuche beschreiben, welche durch diese Voraussetzungen veranlafst wurden, und zuletzt werde ich einige Beobachtungen über die Resonanz der Röhren mittheilen, so weit als diefs näher mit den Untersuchungen in diesem Aufsatz in Verbindung steht.

I. Theoretischer Theil.

4) Es sey die Röhre AB (Fig. 9 Taf. I *des vorigen Bandes*) offen bei A und verschlossen bei B durch eine Substanz, die einen gewissen Grad von Elasticität besitzt. Ferner seyen die Schwingungen erzeugt und unterhalten durch ein starres Blättchen, welches bei A nach einem gewissen Gesetze schwingt und die innere Luft vollkommen von jeder Gemeinschaft mit der äufseren Luft abschliefst. Wir haben die gewöhnlichen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} v &= f(at-x)+F(at+x) \\ as &= f(at-x)+F(at+x) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (A)$$

wo v die Geschwindigkeit eines Theilchens in der Entfernung x vom Anfangspunkt, ferner s die Verdichtung des nämlichen Punkts zur Zeit t und a die Fortpflan-

zungsgeschwindigkeit einer Luftschwingung längs der Röhre bedeutet.

Eine unserer Bedingungen mufs nothwendig die seyn, dafs die Luft, welche in der Röhre unmittelbar das Blättchen berührt, beständig dieselbe Geschwindigkeit haben mufs, wie dieses Blättchen, das gezwungen ist, sich nach einem gegebenen Gesetz zu bewegen. Es sey diese Geschwindigkeit $=\varphi(at)$; dann haben wir:

$$\varphi(at)=f(at)+F(at) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

5) Zur Bestimmung der Natur der zweiten Bedingung, welche für B stattfinden mufs, wo die Bewegung der längs der Röhre fortgepflanzten Welle unterbrochen wird, müssen wir erwägen, was für eine Wirkung die Luft in der Röhre auf den Stempel ausübt. Die schwingende Bewegung wird abwechselnd Verdichtungen und Verdünnungen an dem Ende bei B hervorrufen, und diese werden die Substanz des Stempels in Schwingung zu setzen suchen; und wenn dieselbe in Schwingungen von gleicher Periode mit denen der Luft in der Röhre geräth, so wird diefs durch die beständige Wiederholung der eben genannten Ursache erfolgen. Wenn die Substanz keiner Schwingungen dieser Art fähig ist, wird auf dieselbe keine wahrnehmbare Wirkung ausgeübt.

Die Bestimmung der Natur dieser Schwingungen oder der Function, welche für jeden Augenblick die Geschwindigkeit der den Stempel unmittelbar berührenden Schicht ausdrückt, wird nothwendig von dem Material dieses Stempels abhängen, und jede Lösung des Problems, welche diefs nicht berücksichtigt, kann nicht als vollständig betrachtet werden. Woraus indefs auch der Stempel bestehen möge, so wissen wir doch, dafs die Periode seiner Vibrationen dieselbe wie die in der Röhre seyn mufs. Auch ist klar, dafs jede Schwingung am Stempel um eine Zeit, die wenigstens nahe $=\frac{l}{a}$ (wo l die Länge der Röhre), später anfangen mufs, als die entsprechende

Schwingung des Blättchens bei A, von wo, der Annahme nach, die ursprüngliche Störung ausgeht. Ich sage, daſs diese Zeit *nahe* gleich $\frac{l}{a}$ seyn müsse, weil gewisse Erscheinungen, von denen ich späterhin reden werde, unvereinbar damit sind, daſs sie in einzelnen Fällen genau $=\frac{l}{a}$. Ich werde daher, zur möglichsten Allgemeinheit, annehmen, daſs jene Zeit $=\frac{l}{a}+$ einer willkührlichen Constante, die für jeden besonderen Fall durch den Versuch zu bestimmen ist. Bezeichnet nun ψ die Form der Function der Zeit, welche die Geschwindigkeit der äuſsersten Schicht des Stempels ausdrückt, so haben wir die Geschwindigkeit $=\psi(at-(l+c))$, wo c willkührlich ist. Dieſs muſs auch die Geschwindigkeit der letzten Luftschicht bei B seyn, und folglich haben wir als zweite Bedingung:

$$\psi[at-(l+c)]=f(at-l)+F(at+l) \quad . \; . \; . \; (2)$$

Aus (1) haben wir:

$$\psi(at+l)=f(at+l)+F(at+l)$$

und durch Elimination von $F(at+l)$:
oder $at+l$ für at geschrieben:

$$f(at+2l)=f(at)-\psi(at-c)+\varphi(at+2l) \quad . \; . \; (B)$$

Wäre die Substanz des Stempels bekannt, so daſs sich die Schwingungen, die darin unter gegebenen Umständen hervorgerufen werden können, als bestimmbar ansehen lieſsen, so würde die Beziehung zwischen den Functionen ψ und f bekannt seyn, und die Function f wäre die einzige unbekannte in der obigen Functionalgleichung, aus der, wenn für φ irgend eine besondere Form angenommen worden, die von f sich bestimmen lassen müſste. Die willkührliche Gröſse, die in die Lösung dieser Gleichung eingeschlossen ist, muſs durch den ursprünglichen Werth der Function f bestimmt werden.

6) Wir haben hier die Röhre als geschlossen vorausgesetzt; allein die Gleichung (B) ist auch für eine offene Röhre gültig, da $\psi(at-(l+c))$ immer die Geschwindigkeit der äufsersten Schicht in der Zeit t bezeichnet. Die Gleichung (2) giebt:

$$F(at+l)=-f(at-l)+\psi[at-(l+c)]$$

und $at+x$ für $at+l$ geschrieben:

$$F(at+x)=-f[at-(2l-x)]+\psi[at-(x+c)].$$

Folglich ist:

$$\left.\begin{aligned} v&=f(at-x)-f[at-(2l-x)]+\psi[at-(2l+c-x)] \\ as&=f(at-x)+f[at-(2l-x)]-\psi[at-(2l+c-x)] \end{aligned}\right\} \ldots\ldots (C)$$

Wenn die Form von f durch Gleichung B bestimmt ist, geben diese letzten Gleichungen die vollständige Lösung des Problems.

7) Bevor wir zur Beobachtung einzelner Fälle übergehen, wollen wir die Gleichungen (C) unter einer Form aufstellen, welche zur Herleitung einiger allgemeinen Folgerungen über die Natur der Bewegung in der Röhre nützlich seyn wird.

Es bezeichne τ eine Periode, gerechnet vom Beginn der Bewegung bei A, und kürzer als die, welche eine Luftwelle zur Durchlaufung der doppelten Röhrenlänge gebraucht; demgemäfs wird at kleiner als $2l$ seyn.

Die Gleichung (B) giebt uns:

$$f(a\tau+2l)=f(a\tau)-\psi(a\tau-c)+\varphi(a\tau+2l)$$

und $a\tau-x$ für $a\tau$ geschrieben:

$$f[(a+2l)-x]=f(a\tau-x)-\psi[a\tau-(x+c)]+\varphi(a\tau+2l-x) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

eben so $a\tau+4l-x$ für $a\tau$ geschrieben:

$$f[(a\tau+4l)-x]=f(a\tau+2l-x)-\psi[a\tau+2l-(x+c)]+\varphi(a\tau+2l-x)$$
$$=f(a\tau-x)-\psi[a\tau-(x+c)]-\psi[(a\tau+2l-(x+c)]$$
$$+\varphi(a\tau+2l-x)+\varphi(a\tau+4l-x).$$

$$\ldots$$

Aehnlich haben wir:

$$f\left[\left[a\left(\tau+\frac{2nl}{a}\right)-x\right]=f(a\tau-x)-\psi[a\tau-(x+c)]\right.$$
$$-\psi\left[a\left(\tau+\frac{2l}{a}\right)-(x+c)\right]$$
$$-\psi\left[a\left(\tau+\frac{4l}{a}\right)-(x+c)\right]$$
$$-\psi\left[a\left(\tau+\frac{2(n-1)l}{a}\right)-(x+c)\right]$$
$$\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot$$
$$+\varphi\left[a\left(\tau+\frac{2l}{a}\right)-x\right]$$
$$+\varphi\left[a\left(\tau+\frac{4l}{a}\right)-x\right]$$
$$\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot$$

6) Wir haben hier die Röhre als geschlossen vorausgesetzt; allein die Gleichung (B) ist auch für eine offene Röhre gültig, da $\psi(at-(l+c))$ immer die Geschwindigkeit der äufsersten Schicht in der Zeit t bezeichnet. Die Gleichung (2) giebt:

$$F(at+l)=-f(at-l)+\psi[at-(l+c)]$$

und $at+x$ für $at+l$ geschrieben:

$$F(at+x)=-f[at-(2l-x)]+\psi[at-(x+c)].$$

Folglich ist:

$$\left.\begin{array}{l} v=f(at-x)-f[at-(2l-x)]+\psi[at-(2l+c-x)] \\ as=f(at-x)+f[at-(2l-x)]-\psi[at-(2l+c-x)] \end{array}\right\} \cdots\cdots (C)$$

Wenn die Form von f durch Gleichung B bestimmt ist, geben diese letzten Gleichungen die vollständige Lösung des Problems.

7) Bevor wir zur Beobachtung einzelner Fälle übergehen, wollen wir die Gleichungen (C) unter einer Form aufstellen, welche zur Herleitung einiger allgemeinen Folgerungen über die Natur der Bewegung in der Röhre nützlich seyn wird.

Es bezeichne τ eine Periode, gerechnet vom Beginn der Bewegung bei A, und kürzer als die, welche eine Luftwelle zur Durchlaufung der doppelten Röhrenlänge gebraucht; demgemäfs wird at kleiner als $2l$ seyn.

Die Gleichung (B) giebt uns:

$$f(a\tau+2l)=f(a\tau)-\psi(a\tau-c)+\varphi(a\tau+2l)$$

und $a\tau-x$ für $a\tau$ geschrieben:

$$
\begin{aligned}
v = & f(a\tau - x) - f[a\tau - (2l - x)] \\
& - \{\psi[a\tau - (x+c)] - \psi[a\tau - (2l + c - x)]\} \\
& - \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& - \left\{\psi\left\{a\left[\tau + \frac{2(n-1)l}{a}\right] - (x+c)\right\} - \psi\left\{a\left[\tau + \frac{2(n-1)l}{a}\right] - (2l + c - x)\right\}\right\} \\
& \qquad\qquad + \psi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l + c - x)\right\} \\
& + \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2l}{a}\right) - x\right\} - \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2l}{a}\right) - (2l - x)\right\} \\
& + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& + \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - x\right\} - \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l - x)\right\}
\end{aligned}
$$

oder:

$$
\left.
\begin{aligned}
v = & f(a\tau - x) - f[a\tau - (2l - x)] \\
& - \Sigma_{r=1}^{r=n}\left\{\psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a}\right) - (x+c)\right] - \psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\} \\
& \qquad\qquad + \psi\left[a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l + c - x)\right] \\
& + \Sigma_{r=1}^{r=n}\left\{\varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{a}\right) - (x+c)\right] - \varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\}
\end{aligned}
\right\} \quad (D_1)
$$

Glei-

In derselben Weise ist:

$$f\left[a\left(\tau+\frac{2nl}{a}\right)-(2l-x)\right]=f[a\tau-(2l-x)]$$
$$-\psi[a\tau-(2l+c-x)]$$
$$-\psi\left[a\left(\tau+\frac{2l}{a}\right)-(2l+c-x)\right]$$
$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$
$$-\psi\left[a\left(\tau+\frac{2(n-1)l}{a}\right)-(2l+c-x)\right]$$
$$+\varphi\left[a\left(\tau+\frac{2l}{a}\right)-(2l-x)\right]$$
$$+\varphi\left[a\left(\tau+\frac{4l}{a}\right)-(2l-x)\right)$$
$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$
$$+\varphi\left[a\left(\tau+\frac{2nl}{2}\right)-(2l-x)\right].$$

Folglich haben wir zur Zeit $\left(\tau+\frac{2nl}{a}\right)$:

$$
\begin{aligned}
v = & f(a\tau - x) - f[a\tau - (2l - x)] \\
& - \{\psi[a\tau - (x+c)] - \psi[a\tau - (2l + c - x)]\} \\
& - \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
& - \left\{\psi\left\{a\left[\tau + \frac{2(n-1)l}{a}\right] - (x+c)\right\} - \psi\left\{a\left[\tau + \frac{2(n-1)l}{a}\right] - (2l + c - x)\right\}\right\} \\
& \qquad\qquad\qquad\qquad + \psi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l + c - x)\right\} \\
& + \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2l}{a}\right) - x\right\} - \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2l}{a}\right) - (2l - x)\right\} \\
& + \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\
& + \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - x\right\} - \varphi\left\{a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l - x)\right\}
\end{aligned}
$$

oder:

$$
\left.
\begin{aligned}
v = & f(a\tau - x) - f[a\tau - (2l - x)] \\
& - \Sigma_{\substack{r=1 \\ r=n}} \left\{\psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a}\right) - (x+c)\right] - \psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\} \\
& \qquad\qquad\qquad\qquad + \psi\left[a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l + c - x)\right] \\
& + \Sigma_{\substack{r=1 \\ r=n}} \left\{\varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{a}\right) - (x+c)\right] - \varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\}
\end{aligned}
\right\} \quad (D_1)
$$

Glei-

$$
\left.
\begin{aligned}
as = {} & f(a\tau - x) + f(a\tau - (2l - x)) \\
& - \Sigma_{\substack{r=1\\r=n}} \left\{ \psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a} - (x - c)\right] + \psi\left[a\left(\tau + \frac{2(r-1)l}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\} \\
& \qquad - \psi\left[a\left(\tau + \frac{2nl}{a}\right) - (2l + c - x)\right] \\
& + \Sigma_{\substack{r=1\\r=n}} \left\{ \varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{n}\right) - (x + c)\right] + \varphi\left[a\left(\tau + \frac{2rl}{a}\right) - (2l + c - x)\right]\right\}
\end{aligned}
\right\} \quad (D_2)
$$

8) Die Function $f(a\tau - x)$ in dem Ausdruck für v bezeichnet die Geschwindigkeit irgend eines Theilchens, erzeugt durch die erste Welle, welche von der anfänglichen Erschütterung bei A aus längs der Röhre fortgepflanzt ist, so lange als τ kleiner als $\frac{l}{a}$ ist; und, wenn diese Welle von B reflectirt worden, giebt die erste Zeile des obigen Ausdrucks für v die Geschwindigkeit irgend eines Theilchens innerhalb der Sphäre der reflectirten Welle, sobald die Zeit τ nicht gröfser als $\frac{2l}{a}$.

Mit unserer Voraussetzung von der ursprünglichen Erschütterung, wird, sobald τ kleiner als $\frac{2l}{a}$, die Form von f unmittelbar aus der von φ bekannt seyn. Die übrigen Glieder in dem allgemeinen Ausdruck von v zeigen, wie die allgemeinen Wellen, in welchen wir haben:

$$v_1 = f_1(at - x) \text{ und } v_2 = f_1(at - (2l - x)),$$

gebildet sind durch die Uebereinanderlage successiver Wellen, so wie die Zeit zunimmt. Wenn die Geschwindigkeit durch diese Uebereinanderlage so grofs wird, dafs sie im Vergleich zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit a nicht mehr als aufserordentlich klein betrachtet werden kann, so findet unsere Analyse keine weitere Anwendung mehr; wenn aber v niemals einen gewissen Werth überschreitet, so wird die Bewegung regelmäfsig aus dem von unserer Untersuchung angezeigten Gesetze folgen. Untersuchen wir jetzt, in welchen Fällen diefs stattfinden werde.

9) Bis jetzt haben wir hinsichtlich der Form der Functionen φ, f und ψ keine Einschränkungen gemacht, nur angenommen, dafs der gröfste Werth derselben klein sey gegen a. Damit die Schwingungen aber *tönend* werden, müssen φ und folglich f und ψ periodische Functionen bezeichnen, so dafs die Werthe von $\varphi(z)$, $f(z)$, $\psi(z)$ so oft wiederkehren, als z um eine gewisse Gröfse vermehrt worden ist. Wir wollen noch eine Einschränkung hinzufügen, welcher sie in allen practischen Fällen wahrscheinlich sehr nahe unterworfen seyn werden, wie es gewifs der Fall ist bei den Versuchen, auf welche ich späterhin ausführlicher verweisen werde. Angenommen nun, dafs ihre Werthe wiederkehren, wenn z in $z \pm m\lambda$ übergeht (wo m eine ganze Zahl), so werden wir auch annehmen, dafs sie mit verschiedenen Zeichen wiederkehren, wenn z in $z \pm m'\frac{\lambda}{2}$ übergeht, wo m' irgend eine ungerade Zahl ist.

10) Setzen wir zunächst den gröfsten Werth von ψ als klein im Vergleich zu dem von f und φ, wie es in einer verschlossenen Röhre der Fall seyn mufs. In dem obigen Ausdruck für e wird

man bemerken, dafs die durch z vorgestellte Gröfse wächst, so wie wir von einem Gliede zum nächsten in einer verticalen Linie um $2l$ fortschreiten. Setzen wir nun:

$$2l = m'.\tfrac{1}{2}\lambda \text{ oder } l = m'.\tfrac{1}{4}\lambda.$$

In diesem Fall werden offenbar die aufeinanderfolgenden Glieder, genommen in der eben erwähnten Ordnung, einander zerstören, und daher wird keine Anhäufung von Bewegung in der Röhre stattfinden, und die Schwingungen werden gleichförmig gehen. Sey wiederum:

$$2l = m\lambda \text{ oder } l = 2m.\tfrac{1}{4}\lambda.$$

In diesem Fall werden die Werthe der successiven Glieder, genommen wie zuvor in dem Ausdruck für v, gleich seyn und gleiches Zeichen haben. Geben wir also x irgend einen Werth, ausgenommen den: $x = l - m.\tfrac{1}{2}\lambda$, welcher machen würde:

$$\varphi(at-x) = \varphi[(at-(2l-x)],$$

so ist klar, dafs (da der Werth von φ gröfser ist als der von ψ) die Bewegung für solche Punkte beständig wachsen wird, und bald gröfser seyn wird, als es mit unseren ursprünglichen Annahmen verträglich ist. Solche Vibration kann daher nicht unterhalten werden.

11) Nehmen wir wieder die Functionen φ, f und ψ als continuirlich an, und setzen:

$$2l = m'\tfrac{1}{2}\lambda + 2\lambda' \text{ oder } l = m'\tfrac{1}{4}\lambda + \lambda',$$

worin λ' irgend eine Gröfse kleiner als $\tfrac{1}{2}\lambda$; dann werden die successiven Glieder von $\Sigma.\varphi(z)$ einander nicht aufheben, sondern da die Zahl der Glieder-Paare wächst, wird die Summe wachsen bis $\varphi(z+2rl)$ negativ geworden, dann wird sie abnehmen, nachdem sie so einen Maximum-Werth erreicht hat. Maxima- und Minima-Werthe werden demnach abwechselnd eintreten, und dasselbe

sich, dafs keine Schallschwingungen möglich sind, sobald l zu nahe einem *ungeraden* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, dafs sie dagegen stattfinden können, wenn l nicht zu sehr von einem *geraden* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ abweicht [1]).

13) Untersuchen wir den Ausdruck für ρs in §. 12 und § 7, so ergiebt sich, dafs die Verdichtungen und Verdünnungen an der Oberfläche der vibrirenden Platte in der Röhre von der Art sind, dafs sie Kräfte erzeugen, die sich der Bewegung der Platte stärker widersetzen, sobald die Längen der Röhren sich der besonderen Länge nähern, für welche das Bestehen der Schwingungen in der Röhre unmöglich ist; wenn dagegen die Längen von jener um $\frac{1}{4}\lambda$ abweichen, so sind die Verdichtungen und Verdünnungen der Art, dafs sie die Bewegung der Platte befördern, statt sie zu hemmen.

14) Der entwickelte Ausdruck für ρ läfst sich auch unter eine andere Form bringen, welche anzugeben nützlich seyn kann für den Fall, dafs die mit ψ bezeichnete Störung eine gröfsere Intensität hat als die durch φ bezeichnete. Diefs ergiebt sich durch die Annahme:

$$\psi\{at-(x+c')\}=\beta f(at-x)+\psi'\{at-(x+c')\}$$

oder:

$$\psi\{at-(x+c)\}=(2-\beta)f(at-x)+\psi'\{at-(x+c'')\}.$$

Die Gleichung (α) in §. 12 wird dann:

$$\rho=f(at-x)+(1-\beta)f\{at-(2l-x)\}-\psi'\{at-(2l+c''-x)\}\quad .\quad .\quad (\beta)$$

1) Die Gröfse c ist bei diesen allgemeinen Schlüssen nicht in Betracht gezogen. Ihr Werth ist jedoch bedeutend, wie man späterhin sehen wird.

Bemerken wir, dafs, da die durch ψ bezeichnete Schwingung von der durch f bezeichneten hervorgebracht wird, es eine nothwendige Folge zu seyn scheint, dafs ihre Perioden dieselben seyen. Ihre Phasen sind auch nahe gleich, und nehmen wir aufserdem an, dafs die die eine Bewegung ausdrückende Function in der Form nicht sehr verschieden sey von der die andern ausdrückenden (obgleich die *Intensität* der Vibrationen verschieden seyn kann), so ist klar, dafs β so genommen werden kann, dafs die durch die unbekannte Function ψ' bezeichnete Intensität der Vibrationen vergleichungsweise klein sey gegen die durch φ bezeichnete.

Die Gleichung (4) wird

$$f(a\tau+2l-x)=-(1-\beta)f(a\tau-x)+\psi'\{a\tau-(x+c'')\}+\varphi(a\tau+2l-x) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$=-bf(a\tau-x)+\psi'\{a\tau-(x+c'')\}+\varphi(a\tau+2l-x),$$

wenn $1-\beta=b$. Diefs giebt uns:

$$f\left\{a\left(\tau+\frac{2nl}{a}\right)-x\right\}=(-b)^n f(a\tau-x)$$
$$+\Sigma_{r=1}^{r=n}(-b)^{n-r}\psi'\left\{a\left[\tau+\frac{2(r-1)l}{a}\right]-(x+c'')\right\}$$
$$+\Sigma_{r=1}^{r=n}(-b)^{n-r}\varphi\left\{a\left(\tau+\frac{2rl}{a}\right)-x\right\}$$

und wenn $t=\tau+\frac{2nl}{a}$, wird die Gleichung (β):

$$
\begin{aligned}
v=(-b)^n\{f(a\tau-x)+bf[a\tau-(2l-x)]\}\\
+\Sigma_{r=1}^{r=n}(-b)^{n-r}\left\{\psi'\left\{a\left[\tau+\frac{2(r-1)l}{a}\right]-(x+c'')\right\}+b\psi'\left\{a\left[\tau+\frac{2(r-1)l}{a}\right]-(2l+c''-x)\right\}\right\}\\
-\psi'\left\{a\left(\tau+\frac{2nl}{a}\right)-(2l+c''-x)\right\}\\
+\Sigma_{r=1}^{r=n}(-b)^{n-r}\left\{\varphi\left[a\left(\tau+\frac{2rl}{a}\right)-x\right]+b\varphi\left[a\left(\tau+\frac{2rl}{a}\right)-(2l-x)\right]\right\}.
\end{aligned}
$$

Da b kleiner als die Einheit ist, und n bald eine sehr grofse Zahl wird, so kann, nach einer aufserordentlich kurzen Zeit, die erste Zeile in diesem Ausdruck vernachlässigt werden, so wie auch in den übrigen Zeilen alle Glieder, welche hohe Potenzen von b einschliefsen.

Hieraus folgt, dafs die ursprüngliche Störung (von welcher die Form der Function f abhängt) nach einem aufserordentlich kurzen Zeitraum keinen Einflufs auf die Form der bestehenden Schwingungen mehr ausübt, vorausgesetzt, dafs diese Schwingungen von einer anderen Ursache, als die der anfänglichen Störung, unterhalten werden.

Auch werden, wenn die die Schwingungen unterhaltende Ursache aufhört, die Schwingungen selbst nach einem aufserordentlich kurzen Zeitraum aufhören.

Die Schlüsse, welche wir aus der früheren Entwicklung (E) hinsichtlich des Ausdrucks für v gezogen haben, lassen sich auch aus diesem ziehen, und vielleicht noch mit gröfserer Leichtigkeit.

15) Gesetzt es sey immer $\psi'(z)=0$, so wird der Ausdruck für v auf denselben zurückkommen, den Poisson gegeben. Allein in diesem Fall ist zu bemerken, dafs alle Functionen, welche

die Größe c'' einschliefsen, verschwinden, und dafs es dadurch unmöglich wird, nach dieser Theorie die Lage der Knoten oder Punkte von Vibrations-Minimis, wie sie durch den Versuch bestimmt sind (siehe Abschnitt II §. 36), zu bestimmen. Um die Lage dieser Punkte theoretisch zu bestimmen, müssen wir zu den Gleichungen (C) zurückgehen, deren erste ist:

$$v=f(at-x)-f\{at-(2l-x)\}+\psi\{at-(2l+c-x)\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Vernachlässigen wir $\psi\{at-2l+c-x\}$, oder nehmen an, die das Rohr verschliefsende Substanz sey vollkommen rigid, so haben wir $v=0$, wenn:

$$(at-x)-\{at-(2l-x)\}=0 \text{ oder } =m\lambda$$

(worin m eine ganze Zahl), oder wenn:

$$(l-x)=m\tfrac{1}{2}\lambda.$$

Diese Bedingung ist unabhängig von t, und folglich wird an allen Punkten, welche vom geschlossenen Ende um $\frac{1}{2}\lambda$ entfernt sind, die Bewegung dieselbe seyn, wie am andern Ende, d. h. sie wird immer $=0$ seyn, und es wird daselbst vollkommene Knoten an diesen Punkten geben:

16) Nehmen wir den allgemeinen Fall, und sey:

$$f\{at-(2l-x)\}-\psi\{at-(2l+c-x)\}=\chi\{at-(2l+c_1-x)\}$$

und folglich:

$$v=f(at-x)-\chi\{at-(2l+c_1-x)\},$$

worin ψ noch klein. Da die Formen von f und ψ bekannt sind, so wird die von χ bestimmt seyn; ihre Perioden werden auch dieselben wie die von f und ψ seyn. Sie drückt die Geschwindigkeit

eines jeden Theilchens aus, welche durch die gesammte, wirklich von B reflectirte Welle erzeugt wird. In diesem Fall werden die Knoten Punkte von Vibrations-Minimis, und nicht von vollkommener Ruhe seyn.

Zur gröſseren Klarheit wollen wir $f(z)$ und $\psi(z)$ so annehmen, daſs:

$$f(-z)=-f(z)\ ;\ \psi(-z)=-\psi(z)$$

und daher:

$$\chi(-z)=-\chi(z),$$

so daſs $f(z)$ und $\psi(z)$, und daher auch $\chi(z)$ nur einen Maximum-Werth zwischen $z=0$ und $z=\frac{1}{2}\lambda$ gestatten, und daſs das Verhältniſs von $f(z)$ zu $\psi(z)$ immer bedeutender ist, als es der Hypothese nach seyn würde, wenn jene Functionen ihre Maximum-Werthe haben. Es kann nur geringem Zweifel unterliegen, daſs diese Annahmen wenigstens für alle practischen Fälle annähernd wahr sind, und zugleich so einfach, als wir nur welche machen können (und einige müssen gemacht werden), um unseren Schlüssen in Bezug auf die Lage diese Punkte von Vibrations-Minimis Bestimmtheit zu geben.

17) Zur Bestimmung von c in Gliedern von c sey der Anfang von t und x so genommen, daſs $f(0)=0$; machen wir dann $at-(2l-x)=0$, so haben wir:

$$-\psi(-c)=\chi(-c_1)\ ,\ \text{also}\ \chi(c_1)=-\psi(c)\ \text{oder}\ =\psi(-c).$$

Nach unseren Hypothesen muſs $\chi(z)$ immer gröſser seyn als $\psi(z)$, und wenn wir c und c_1 kleiner annehmen als den kleinsten Werth von z, welcher $\psi(z)$ und $\chi(z)$ ihren Maximum-Werth giebt, so ist klar, daſs, nach dieser letzteren Gleichung, c_1 bedeutend kleiner als c, und mit einem an-

deren Zeichen behaftet seyn muſs. Gesetzt $c_1 = \frac{c}{k}$, wo k bedeutend gröſser als Eins, dann folgt, daſs, wenn die Phase der Vibration des letzten Querschnitts einer geschlossenen Pfeife um die Gröſse c verzögert ist, die Phase der jedesmal reflectirten Welle um die Gröſse $\frac{c}{k}$ beschleunigt seyn wird.

18) Giebt man dann c_1 das geeignete Zeichen, so haben wir:

$$v = f(at - x(-\chi\left\{at - \left(2l - \frac{c}{k} - x\right)\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und zur Bestimmung der Punkte der Vibrations-Minima können wir bemerken, daſs dieser Ausdruck genau derselbe ist, wie wenn die Welle, für welche

$$v_2 = \chi\left\{at - \left(2t - \frac{c}{k} - x\right)\right\},$$

unmittelbar reflectirt wäre von einem Querschnitt B', dessen Abstand von A gleich $l - \frac{c}{2k}$.

Angenommen, ein starres Diaphragma an diesem Querschnitt sey gezwungen, sich genau eben so zu bewegen, wie die Flüssigkeit daselbst, dann können wir den Verschluſs B als fortgenommen annehmen und die Punkte des Vibrations-Minimums bleiben dieselben.

Um sie nun in diesem Fall zu bestimmen, müssen wir beachten, daſs, sobald:

$$at - x = at - \left(2l - \frac{c}{k} - x\right) + m\lambda,$$

der Werth von φ derselbe bleibt, als wenn:

$$at-x=at-\left(2l-\frac{c}{k}-x\right).$$

Im letzteren Fall ist:

$$\left(l-\frac{c}{2k}\right)-x=0$$

und im ersteren:

$$\left(l-\frac{c}{2k}\right)-x=m.\frac{\lambda}{2} \text{ oder } l-x=m\frac{\lambda}{2}+\frac{c}{2k},$$

folglich wird in jedem Punkt in der Röhre, dessen Abstand von $B'=m.\frac{1}{2}\lambda$, die Geschwindigkeit dieselbe seyn wie bei B'. Diefs werden also, in diesem hypothetischen Fall, die Punkte kleinster Schwingung seyn, und daher auch, nach dem Vorhergehenden, in dem wirklichen Fall.

Macht man $c=0$, so hat man $l-x=m.\frac{1}{2}\lambda$, was die Lage der Knoten giebt, wenn keine Verzögerung da ist.

Wir haben also in Bezug auf die geschlossene Röhre den allgemeinen Schlufs: dafs, wenn in der Phase der Vibration des letzten Querschnitts eine Verzögerung stattfindet, alle Punkte kleinster Vibration um $\frac{c}{2k}$ weiter vom geschlossenen Ende abstehen, als wenn keine solche Verzögerung da ist, obgleich die respectiven Abstände zwischen diesen Punkten ungeändert bleiben.

19) Betrachten wir nun den Fall mit der offenen Röhre, bei dem wir $\psi(z)$ immer bedeutend gröfser als $f(z)$ annehmen. Setzen wir, wie in §. 12:

$$\psi\{at-(2l+c-x)\}=2f\{at-(2l-x)\}-\psi_1\{at-(2l+c'-x)\} \quad . \quad . \quad (8)$$

$$v=f(at-x)+f\{at-(2l-x)\}-\psi_1\{at-(2l+c'-x)\}.$$

Vernachlässigen wir erst die Function ψ_1, so wird $v=0$, wenn:

$$f(at-x)=-f\{at-(2l-x)\},$$

d. h. wenn:

$$at-x=at-(2l-x)+m'.\tfrac{1}{2}\lambda \text{ oder } l-x=m'.\tfrac{1}{2}\lambda,$$

worin m' eine ungerade Zahl. Diese Bedingung ist unabhängig von t. An jedem Punkte folglich, dessen Abstand vom offnen Ende ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ ist, würde ein vollkommener Knoten seyn.

20) Setze man:

$$f\{at-(2l-x)\}-\psi_1\{at-(2l+c'-x)\}+\chi'\{at-(2l+c_2-x)\}. \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Dann ist:

$$v=f(at-x)+\chi'\{at-(2l+c_2-x)\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Um die Relation zwischen c_2 und c zu finden, haben wir aus der Gleichung (8), wenn wir wie in §. 7 verfahren und die dortigen Annahmen beibehalten:

$$\psi(-c)=-\psi_1(-c') \text{ oder } \psi_1(c')=-\psi(c),$$

und weil $\psi(z)$ viel gröfser als $\psi_1(z)$, so haben wir c' bedeutend gröfser als c und mit entgegengesetztem Zeichen behaftet. Wir können daher setzen $-c'=k_1c$, worin k_1 gröfser als Eins.

Ferner ist aus Gleichung (9):

$$-\psi_1(-c')=\chi'(-c_2) \text{ oder } \chi'(c_2)=-\psi_1(c').$$

Setzen wir $\chi'(z)$ nahe gleich $\psi_1(z)$, was wahrscheinlich nicht sehr von der Wahrheit entfernt ist, so haben wir:

$$c_2 = -c' \text{ nahe } = + k_1 c.$$

Wenn also in diesem Fall die Phase der Vibration des letzten Querschnitts um eine Gröfse c verzögert worden ist, so wird die der wirklich reflectirten Welle um $k_1 c$ verzögert seyn; und aus derselben Schlufsfolge ergiebt sich, wie bei der geschlossenen Röhre, dafs der Abstand der Punkte kleinster Vibration von dem offenen Ende seyn wird $= m' . \frac{1}{4}\lambda - \frac{1}{2} k_1 c_1$, worin m' eine ungerade Zahl.

21) Sind ε und ε' die Abstände, um welche die Knoten durch eine gegebene Verzögerung der Phase an den Enden der offenen Röhre (eine respective gleiche für beide Fälle) verschoben werden, so ist:

$$\varepsilon = -k k_1 \varepsilon',$$

ε wird also viel gröfser seyn als ε'.

Die Gröfse $m' . \frac{1}{4}\lambda - \frac{1}{2} k' c$ für die offenen Röhren, und die: $m . \frac{1}{4}\lambda + \frac{1}{2} k c$ für die geschlossenen müssen durch den Versuch bestimmt werden.

22) Zusammengefafst sind die Haupt-Folgerungen aus dieser Theorie nachstehende:

I. In der Röhre AB, die am Ende B, gegenüber dem, wo die Schwingungen erregt werden, *offen* ist, giebt es eine Reihe Knoten, die unter sich alle um $\frac{1}{2}\lambda$ oder eine halbe Wellenlänge entfernt sind, von denen aber der nächste am offenen Ende von diesem bedeutend weniger als $\frac{1}{4}\lambda$ absteht, so dafs das ganze Knotensystem dem offenen Ende näher gebracht ist, als es die Untersuchungen von Euler und Poisson angeben. Die Entfernung eines jeden Knoten von dem offenen Ende ist unabhängig von der Länge der Röhre (§. 20).

II. Wird die Röhre bei B *geschlossen*, so haben noch die Knoten unter sich den Abstand $\frac{1}{2}\lambda$. Der Abstand der nächsten Knoten an B von diesem Ende ist

$\frac{1}{2}\lambda$, oder vielmehr etwas gröfser, wenn wir bei der geschlossenen Röhre ein Daseyn einer Ursache zur Verschiebung des ganzen Knotensystems annehmen, ähnlich, wie sie an dem offenen Ende existirt. Die Verschiebung ist indefs im ersten Fall nothwendig viel kleiner als in dem letzteren, und von entgegengesetzter Richtung (§. 18).

III. Diese Knoten sind nicht Orte völliger Ruhe der Luft, sondern Orte kleinster Schwingung (§. 16).

IV. Schallschwingungen von jeglicher Periode können in Röhren von jeder Länge bestehen, ausgenommen die Länge, welche bei einer *geschlossenen* Röhre um zu wenig kleiner als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ ist und bei einer *offnen* Röhre um zu wenig kleiner als ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ ist (§. 11. 12).

V. Die Intensität der Schwingungen in der Röhre überhaupt variirt mit der Länge der Röhre, ist am *gröfsten* für die eben genannten Längen, und am *kleinsten*, bei der *geschlossenen* Röhre, wenn deren Länge etwas *gröfser* ist als ein *ungerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, und, bei der *offenen* Röhre, wenn sie etwas *kleiner* ist als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ (§. 10).

VI. In diesen letzteren Fällen ist auch in beiden Röhren der Gegensatz zwischen der Schwingungsbewegung der Luft und der vibrirenden Platte am *kleinsten;* und am *gröfsten* ist er bei den Längen, die sich den in IV. erwähnten nähern, so wie bei denen, bei welchen die Schwingungen nicht bestehen können (§. 13).

VII. Wenn die die Schwingungen in der Röhre erzeugende Ursache aufhört, hören auch die Schwingungen auf, nicht augenblicklich, sondern nach einer Zeit, die einen kleinen Bruchtheil einer Secunde nicht übersteigt, vorausgesetzt, die Länge der Röhre gehe nicht über wenige Fufs hinaus (§. 14).

VIII. Angenommen, die anfängliche Erschütterung erzeuge eine Undulation, verschieden in irgend einer Hinsicht von denen, welche späterhin die die Schwingungs-

bewegung in der Luftsäule unterhaltende Ursache hervorruft, so wird diese anfängliche Erschütterung aufhören auf die nachfolgenden Undulationen zu wirken nach einer Zeit, die einen kleinen Bruchtheil einer Secunde nicht übersteigt, und von der Länge der Röhre abhängt [1]) (§. 14).

Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Notiz über eine akustische Interferenz; von H. W. Dove.*

Aufser den akustischen Interferenzen, welche Vieth, Weber und Kane beschrieben haben, und denen, durch welche Hopkins neuerdings die Schwingungen einer Klangscheibe näher untersucht hat, verdient die folgende, welche ich vor 11 Jahren bemerkte, einer kurzen Erwähnung wegen der Einfachheit der Bedingungen, unter welchen sie hervortritt. Schlägt man eine kreisförmige Glasglocke, etwa von den Dimensionen einer kleinen Campane einer Luftpumpe, zum Tönen an, oder erregt den Ton durch einen Violinbogen, so verschwindet dieser Ton vollkommen in der Mitte der Glocke, wie man sich bei dem Vorüberführen der Glocke vor dem Ohr leicht überzeugen kann. Bezeichnet man mit a, b, c, d vier um Quadranten von einander abstehende Punkte des Kreisumfanges, so wird dieser, an einem der vier Punkte zum Tönen angeschlagen, sich in Ellipsen verwandeln, deren grofse Axe abwechselnd mit ac und mit bd zusammenfällt. Es werden also gleichzeitig zwei Verdichtungen (von a und c oder von b und d) und zwei Verdünnungen (von b und d oder von a und c) in der Mitte ankommen, die sich daher aufheben.

1) Aehnliche Folgerungen, wie die obigen, lassen sich auch aus Hrn. Poisson's Untersuchungen ableiten, ausgenommen, dafs, nach seiner Lösung, die Erscheinungen in offenen Röhren bei bedeutend anderen Längen, als die oben erwähnten, eintreten würden.

V. *Berechnung der hyperbolischen dunkeln Büschel, welche die farbigen Ringe zweiaxiger Krystalle durchschneiden;*
von J. Müller in Gieſsen.

In einer Platte, die aus einem zweiaxigen Krystall so geschnitten ist, daſs ihre Oberflächen senkrecht auf der Mittellinie stehen, sieht man, wenn sie sich zwischen gekreuzten Turmalinplatten befindet, ein System farbiger Lemniscaten. Durch jeden der beiden Pole dieser Lemniscaten geht ein dunkler hyperbolischer Büschel, dessen Lage und Gestalt sich ändert, wenn die Ebene der optischen Axen ihre Lage gegen die Polarisationsebenen der Turmalinplatten ändert. Ist der Winkel der beiden optischen Axen zu groſs, so fallen die Pole der Lemniscaten auſserhalb des Gesichtsfeldes, welches man in der senkrecht auf die Mittellinie geschnittenen Platte übersehen kann. In solchen Krystallen, für welche der Winkel der optischen Axen groſs ist, kann man deshalb bekanntlich zu gleicher Zeit nur eines der Ringsysteme übersehen, welche die Pole umgeben, wenn die Oberflächen der Platte senkrecht, oder doch nahe senkrecht auf der einen optischen Axe sind. Auch in diesem Falle, daſs man nur das eine Ringsystem sieht, erscheint es ebenfalls durch einen dunkeln Büschel durchschnitten, dessen Lage sich mit der Lage des Krystalls zwischen den Turmalinen ändert. Unter den Krystallen, deren optische Axen nur einen kleinen Winkel mit einander machen, in denen man also leicht die beiden Ringsysteme zugleich übersehen kann, ist wohl der Salpeter am häufigsten zu Beobachtungen angewendet worden. Fast in allen physikalischen und optischen Lehrbüchern findet man die im Salpeter zu beobachtenden Lemniscaten abgebildet.

Während in diesen Abbildungen die Form der Lemniscaten selbst gut mit der Beobachtung übereinstimmt, ist die Zeichnung der schwarzen Büschel fast durchgängig so ungenau, daſs schon eine oberflächliche Betrachtung des Phänomens selbst die Incorrectheit der Zeichnungen zu Genüge darzuthun im Stande ist. Der Grund davon liegt unstreitig darin, daſs man das geometrische Gesetz der Lemniscaten kennt, daſs man diese Lemniscaten also construiren kann, während die hyperbolischen Büschel wahrscheinlich nur nach einer oberflächlichen Beobachtung gezeichnet worden sind. So viel geht wenigstens aus diesen Figuren hervor, daſs man das Gesetz, nach welchem sich diese Hyperbeln construiren lassen, nicht kannte.

In dem Folgenden will ich versuchen, die Gestalt dieser hyperbolischen Büschel aus den Gesetzen der doppelten Brechung zweiaxiger Krystalle selbst zu berechnen.

Jeder Lichtstrahl, welcher nach dem Durchgang durch die Krystallplatte und die zweite Turmalinplatte in das Auge trifft, wird durch die Interferenz zweier, in gleicher Richtung aus dem Krystall austretender Strahlen gebildet, die im Krystall nach verschiedenen Richtungen sich bewegten, und deren Polarisationsebenen vor der Zerlegung durch die zweite Turmalinplatte rechtwinklig zu einander waren. Die Intensität eines solchen, das Auge treffenden Strahls hängt nun ab 1) von der Anzahl ϑ der Wellenlängen, um welche der eine der beiden interferirenden Strahlen dem andern vorangeeilt ist; und 2) von der Gröſse des Winkels, welchen die Polarisationsebenen der beiden Strahlen im Krystall mit der Polarisationsebene der Zerlegungsplatte machen.

Wäre dieser Winkel φ unveränderlich, so würde man die Lemniscaten ohne alle Unterbrechung durch dunkle Büschel sehen. Dahingegen würde man keine Lemniscaten, sondern nur die schwarzen Büschel sehen,

wenn sich die Anzahl ϑ der Wellenlängen nicht änderte, um welche der eine der interferirenden Strahlen im Krystall dem andern vorausgeeilt ist. Es geht daraus hervor, dafs, um die Form der Lemniscaten zu finden, man nur den Zusammenhang zwischen ϑ und der Richtung des austretenden Strahls zu untersuchen hat; will man hingegen die Form der hyperbolischen Büschel ausfindig machen, so hat man die Relation zwischen φ und der Richtung der austretenden Strahlen zu untersuchen. Durch diese Trennung wird die Lösung eines jeden der beiden Probleme erleichtert; hat man aber erst einmal die Form der Lemniscaten und der hyperbolischen Büschel, jedes für sich, bestimmt, so giebt die Combination beider die vollständige Erscheinung.

Diese in der Untersuchung gemachte Trennung läfst sich auch beim Versuch theilweise ausführen, wenigstens kann man die schwarzen Büschel verschwinden machen (Airy, über einen neuen Lichtzerleger, diese Annalen, Bd. XXVI), so dafs nun die Lemniscaten völlig ununterbrochen erscheinen. Die Lemniscaten aber kann man nicht verschwinden machen. Die Lemniscaten sind jedoch sehr störend, wenn es sich darum handelt, nur die Form der schwarzen Büschel zu beobachten. Um diesen störenden Einflufs möglichst zu vermindern, wählt man am zweckmäfsigsten sehr dicke Krystallplatten. In solchen nämlich verschwinden die Lemniscaten zwischen den beiden Polen fast ganz, dicht um die Pole selbst erscheint nur noch eine Reihe ganz feiner Ringe, die wegen ihrer Kleinheit die Beobachtung der Büschel nicht stören. Ich habe Salpeterplatten von 3 bis 5 Linien Dicke angewandt, um die Resultate der folgenden Rechnungen mit der Erscheinung zu vergleichen.

Wenn wir die drei Elasticitätsaxen eines zweiaxigen doppeltbrechenden Krystalls als drei Coordinatenaxen betrachten, so kann man durch die Gleichung:

$$z=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

die auf der Mittellinie des Krystalls senkrechte Oberfläche darstellen, wenn die Axe der z mit der Mittellinie des Krystalls zusammenfällt. Die gerade Linie, nach welcher sich ein Lichtstrahl während seines Durchgangs durch eine senkrecht auf die Mittellinie geschnittene Platte bewegt, kann durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} x=-\frac{1}{C}z \\ y=\ \frac{B}{C}z \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

dargestellt werden. Die Gleichung einer Ebene, welche auf dieser Linie senkrecht steht, und durch den Mittelpunkt des über die drei Elasticitätsaxen construirten Ellipsoïds geht, ist alsdann:

$$x=By+Cz \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Die Schwingungen des in der Richtung der Linie (2) sich fortpflanzenden Strahles geschehen, wie bekannt, in der Ebene (3); für jeden in der Ebene (3) liegenden Leitstrahl haben wir aber:

$$\cos X=B\cos Y+C\cos Z \quad \ldots \quad (4)$$

wenn X, Y und Z die Winkel bezeichnen, die er mit den entsprechend bezeichneten Coordinatenaxen macht.

Weil der Lichtstrahl (2) sich in einem doppeltbrechenden Krystall fortpflanzt, so können die Schwingungen, die ihn bilden, nicht nach jeder beliebigen Richtung in der Ebene (3) stattfinden, oder, mit anderen Worten, nicht nach allen in der Gleichung (4) befafsten Leitstrahlen können die Schwingungen vor sich gehen, welche den Lichtstrahl (2) fortpflanzen, sondern nur nach zwei derselben, welche rechtwinklig auf einander stehen. Der eine dieser beiden Lichtstrahlen ist der gröfste, der andere der kleinste unter allen Leitstrahlen, welche sich von dem Mittelpunkte der Elasticitätsoberfläche zu dem Durchschnitt derselben mit der Ebene (3) ziehen lassen. Die Bedingungsgleichung, durch welche die Lage dieser beiden Leitstrahlen bestimmt wird, ist:

$$a^2 \cos X(B\cos Z - C\cos Y) + b^2 \cos Y(C\cos X + \cos Z)$$
$$- c^2 \cos Z(B\cos X + \cos Y) = 0 \quad . \quad . \quad (5)\,^*)$$

Eine durch die Linie (2) und einen der erwähnten Lichtstrahlen gelegte Ebene ist die Polarisationsebene des einen der beiden Strahlen, welche sich in der Richtung der Linie (2) durch den Krystall fortpflanzen. Die Gleichung dieser Polarisationsebene sey:

$$x = \mathfrak{B}y + \mathfrak{C}z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Soll sie durch die Linie (2) gehen, so haben wir die Bedingung:

$$\frac{1}{C} + \frac{\mathfrak{B}.B}{C} + \mathfrak{C} = 0$$

und daraus:

$$\mathfrak{C} = -\frac{1+\mathfrak{B}.B}{C} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Bedingung, dafs die Ebene (6) auch durch den Leitstrahl gehen soll, welcher die Winkel X, Y und Z mit den Coordinatenaxen macht, ist:

$$\cos X = \mathfrak{B}.\cos Y + \mathfrak{C}\cos Z,$$

oder:

$$\cos X = \mathfrak{B}.\cos Y - \frac{1+\mathfrak{B}.B}{C}\cos Z \quad . \quad . \quad (8)$$

Setzt man in (6) $z=0$, so sind

$$\left.\begin{array}{l} z=0 \\ x=\mathfrak{B}y \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

die Gleichungen der Durchschnittslinie der Polarisationsebene mit der Oberfläche des Krystalls, und daraus geht hervor, dafs $\mathfrak{B}$ die trigonometrische Tangente des Winkels ϖ ist, den dieser Durchschnitt mit der Axe der x macht.

Eliminirt man $\cos X$, $\cos Y$ und $\cos Z$ aus den Gleichungen (4), (5) und (8), so erhält man eine Gleichung zwischen $\mathfrak{B}$, oder, was dasselbe ist, zwischen $tang\,\varpi$, B und C. Wenn man in diese Gleichung für den Win-

*) Fresnel, *Memoire sur la double refraction.* (Diese Annalen, Bd. XXIII S. 498.)

kel w einen bestimmten Werth setzt, so erhält man eine Gleichung zwischen den die Richtung der Linie bestimmenden Gröfsen B und C, welche erfüllt seyn mufs, wenn die Polarisationsebene des nach der Linie (2) sich bewegenden Strahles die Oberfläche des Krystalls in einer Linie schneiden soll, welche einen bestimmten Winkel w mit der Axe der x macht. Gehen wir nun zur Ausführung dieser Eliminationen über. Aus den Gleichungen (4) und (8) folgt:

$$B \cos Y + C \cos Z = tang\, w . \cos Y - \frac{1 + tang\, w . B}{C} \cos Z,$$

daraus:

$$\cos Y = \frac{C^2 + 1 + tang\, w . B}{C(B - tang\, w)} \cos Z \quad . \quad . \quad (10)$$

Diesen Werth in (4) substituirt:

$$\cos X = -\frac{B + (B^2 + C^2)\, tang\, w}{C(B - tang\, w)} \cos Z \quad . \quad . \quad (11)$$

Setzt man diese Werthe in Gleichung (5), so kommt nach Ausführung aller Reductionen:

$$b^2 [C^2 + 1 + B\, tang\, w]\, tang\, w - a^2 [B + (B^2 + C^2)\, tang\, w] + c^2 (B - tang\, w)(1 + B\, tang\, w) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

welches die gesuchte Bedingungsgleichung ist.

Die Form der Lichterscheinungen, welche man in einer zwischen den Turmalinplatten liegenden Krystallplatte beobachtet, hängt aber zunächst nicht von der Richtung der Lichtstrahlen in der Platte, sondern von der Richtung ab, in welcher die austretenden Strahlen das Auge treffen. Es kommt demnach nun darauf an die Richtung zu bestimmen, in welcher sich ein Lichtstrahl nach seinem Austritt aus der Platte fortpflanzt, der den Krystall in der durch die Gleichung (2) bestimmten Linie durchlief. In der Richtung der Linie (2) geht aber ein ordinärer und ein extraordinärer Strahl durch den Krystall, welche, streng genommen, nach dem Austritt aus der Platte divergiren, während nach gleicher Richtung solche Strahlen austreten, welche im Krystall

divergirten. Es seyen *O* und *E* die beiden Strahlen, die im Krystall gleiche Richtung haben, *E'* der extraordinäre Strahl, der mit O nach gleicher Richtung austritt. Da die Divergenz der beiden extraordinären Strahlen *E* und *E* im Krystall jedenfalls sehr unbedeutend ist, so kann man ohne allen merklichen Fehler annehmen, daſs ihre Polarisationsebenen dieselbe Richtung haben. Um also die Polarisationsebene des Strahls zu bestimmen, der nach dem Austritt aus dem Krystall mit dem austretenden Strahl O dieselbe Richtung hat, haben wir nur die Polarisationsebene des extraordinären Strahls zu bestimmen, dessen Richtung im Krystall mit *O* zusammenfällt.

Bezeichnen wir mit φ den Winkel, den der austretende Strahl mit dem Einfallslothe macht, durch α den Winkel, den die Projection des austretenden Strahls auf der Oberfläche des Krystalls mit der Axe der x macht, so sind die Gleichungen der Linie, in welche sich der austretende Strahl fortpflanzt:

$$\left.\begin{aligned} y &= \sin\alpha \,.\, \tang\varphi \,.\, z \\ x &= \cos\alpha \,.\, \tang\varphi \,.\, z \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Die Richtung, nach welcher sich der nach (13) austretende ordinäre Strahl im Krystall fortpflanzt, läſst sich aber für unsere Untersuchung mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen, wenn man annimmt, daſs die Brechung eine gewöhnliche und b der Brechungsexponent sey. Dieſs vorausgesetzt, wäre also, wenn φ' den Winkel bezeichnet, den der Strahl im Krystall mit dem Einfallslothe macht:

$$\sin\varphi' = b \sin\varphi$$

und also:

$$\tang\varphi' = \frac{b \sin\varphi}{\sqrt{1 - b^2 \sin\varphi^2}}.$$

Die Gleichungen der Linie, nach welcher sich der Strahl im Krystall fortpflanzt, wären demnach:

$$\left.\begin{aligned} y &= \sin\alpha \cdot \frac{b \sin\varphi}{\sqrt{1-b^2 \sin\varphi^2}}\, z \\ x &= \cos\alpha \cdot \frac{b \sin\varphi}{\sqrt{1-b^2 \sin\varphi^2}}\, z \end{aligned}\right\} \ldots, \quad (14)$$

Diese Linie aber soll mit (2) identisch seyn, man hat also:

$$-\frac{1}{C} = \frac{\cos\alpha \,.\, b \sin\varphi}{\sqrt{1-b^2 \sin\varphi^2}}$$

$$\frac{B}{C} = \frac{\sin\alpha \,.\, b \sin\varphi}{\sqrt{1-b^2 \sin\varphi^2}}$$

und daraus:

$$C = -\frac{\sqrt{1-b^2 \sin\varphi^2}}{\cos\alpha \,.\, b \sin\varphi}$$

$$B = -\operatorname{tang}\alpha.$$

Setzt man diese Werthe von C und B in die Gleichung bei (12), so kommt nach Ausführung aller Reductionen:

$$\sin\varphi^2 = \frac{a^2-b^2}{b^2} \operatorname{tang} w \times$$
$$\{-[c^2-a^2+(b^2-c^2)\operatorname{tang} w^2]\sin\alpha\cos\alpha$$
$$+(2c^2-a^2-b^2)\sin\alpha^2\, tg\, w+(a^2-c^2)\, tg\, w\}^{-1} \quad (15)$$

Bestimmt man die Richtung der Linie (13) dadurch, dafs man für φ und α numerische Werthe setzt, so kann man, wenn man dieselben Werthe in (15) setzt, den Winkel w, und dadurch die Lage der Polarisationsebenen der beiden nach (13) sich fortpflanzenden Strahlen bestimmen. Die Gleichung (15) giebt nämlich zwei Werthe für $\operatorname{tang} w$, welche die Polarisationsebene des ordinären und des extraordinären nach (14), und nach dem obigen Raisonnement auch die Lage der Polarisationsebene für den ordinären und extraordinären nach (13) austretenden Strahl bestimmen. Setzt man aber in Gleichung (15) für w einen bestimmten numerischen Werth, so erhält man eine Gleichung zwischen den beiden veränderlichen φ und α, welche nichts anderes ist als die

Gleichung einer conoïdischen Oberfläche, welche die Gesammtheit aller derjenigen austretenden Strahlen in sich faſst, deren Polarisationsebene die nämliche, durch den Winkel α bestimmte Lage hat. Das Conoïd wird nun von der Oberfläche des Krystalls in einer krummen Linie geschnitten, deren Polargleichung eben die Gleichung (15) ist, wenn wir sie als Polargleichung einer ebenen Curve betrachten; α ist der Winkel, den der Leitstrahl $\sin\varphi$ mit der Axe der x macht. Streng genommen erhielte man erst die Gleichung der Curve, wenn man aus Gleichung (15) den Werth von $tang\,\varphi^2$ bestimmte; wegen der Kleinheit des Winkels φ aber kann man mit hinlänglicher Genauigkeit die Gleichung (15) selbst als Gleichung der Curve betrachten. Denken wir uns nun das Auge in die Spitze des erwähnten Conoïds gebracht, so würden alle von der Curve (15) in das Auge treffende Strahlen gleiche Intensität haben, wenn ihre Lichtstärke nur von der Lage der Polarisationsebenen abhinge, die wir ja hier ganz allein betrachten wollen. Die Curve (15) haben wir also als eine solche zu betrachten, deren einzelne Punkte alle gleich hell erscheinen.

Untersuchen wir nun die Natur der Curve (15). Die Gleichung (15) ist die Polargleichung einer Hyperbel. Soll die groſse Axe zugleich die Axe der Polarcoordinaten seyn, so muſs die Gleichung die Form:

$$\sin\varphi^2 = \frac{M}{N\sin\upsilon^2 - P}$$

haben, und auf diese Form läſst sich Gleichung (15) durch Verlegung der Coordinatenaxen zurückführen. Nehmen wir an, daſs die neue Axe einen Winkel ϱ mit der alten macht, bezeichnen wir ferner die auf die neue Axe bezogenen Winkel mit υ, so erhält man die Polargleichung der Hyperbel auf die neue Axe bezogen, wenn man $\upsilon + \varrho$ statt α in Gleichung (15) setzt. Es kommt alsdann:

$$\sin\varphi^2 = \frac{a^2-b^2}{b^2}\, tg\, w\, \{ \sin v\,.\,\cos v [R \cos 2\varrho + S\, tg\, w \sin 2] + R(1-2\sin v^2) \sin\varrho \cos\varrho + S(\sin v^2 \cos\varrho^2 + \cos v^2 \sin\varrho^2) tg\, w + (a^2-c^2) tg\, w \}^{-1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (16)$$

wenn alle Reductionen ausgeführt sind, und

$$c^2 - a^2 + (b^2 - c^2) tg\, w^2 = R$$
$$2c^2 - a^2 - b^2 = S$$

gesetzt wird.

Setzt man den Factor von $\sin v\,.\,\cos v$ gleich Null, so erhält man eine Bedingungsgleichung:

$$R \cos 2\varrho = - S\, tang\, w\,.\,\sin 2\varrho \quad . \; . \quad (17)$$

zwischen ϱ und w, welche erfüllt seyn mufs, wenn die Hauptaxe der Hyperbel auch die Axe der Polarcoordinaten seyn soll; die Gleichung (16) reducirt sich dadurch auf:

$$\sin\varphi^2 = \frac{a^2-b^2}{b^2}\, tg\, w\, \{ R(1-2\sin v^2) \sin\varrho \cos\varrho + S(\sin v^2 \cos\varrho^2 + \cos v^2 \sin\varrho^2) tg\, w + (a^2-c^2) tg\, w \}^{-1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18)$$

Eliminirt man aus (18), mit Hülfe der Gleichung (17), ϱ, setzt man alsdann für w einen bestimmten Werth, so ist sie die Gleichung einer Hyperbel, welche die Eigenschaft hat, dafs die Polarisationsebenen aller von ihm in's Auge kommenden Strahlen parallel sind, und zwar, dafs sie die Oberfläche des Krystalls in einer Linie schneiden, welche einen Winkel w mit der Axe der x macht. Alle Strahlen also, welche von dieser auf der Oberfläche des Krystalls liegenden Hyperbel in's Auge treffen, haben gleiche Intensität. (Vorausgesetzt, dafs die Intensität nur von der Lage der Polarisationsebene abhinge.)

Setzt man umgekehrt in (17) und (18) für ϱ einen constanten Werth, und eliminirt man alsdann w, so erhält man die Gleichung einer Hyperbel, deren Axe einen

Winkel ϱ mit der Axe der x macht, und für welche ϖ den aus (17) gezogenen Werth hat. Aus (17) folgt:

$$R = -S \, . \, tang\,\varpi \, . \, tang\,2\varrho.$$

Setzt man diesen Werth von R in (18), so hebt sich $tang\,\varpi$, und es bleibt:

$$sin\,\varphi^2 = \frac{a^2-b^2}{b}\{-S\,tg\,2\varrho(1-2\,sin\,\upsilon^2)\,sin\,\varrho\,cos\,\varrho$$
$$+S(sin\,\upsilon^2\,cos\,\varrho^2+cos\,\upsilon^2\,sin\,\varrho^2)+a^2-c^2\}^{-1} \quad (19)$$

setzt man in dieser Gleichung $\upsilon=0$, so kommt:

$$sin\,\varphi^2=\frac{a^2-b^2}{b^2}\,\frac{1}{-S\,tg\,2\varrho\,.\,sin\,\varrho\,cos\,\varrho+S\,sin\,\varrho^2+a^2-c^2} \quad (20)$$

Sobald man in (20) für ϱ einen bestimmten Werth setzt, so ist $sin\,\varphi$ die Entfernung der Spitze der Hyperbel, welche die Gleichung (19) darstellt, wenn man in derselben für ϱ denselben Werth setzt. Betrachtet man ϱ als veränderlich, so ist (20) die Gleichung einer krummen Linie, welche durch die Spitzen aller den verschiedenen Werthen von ϱ entsprechenden Hyperbeln geht. Wir wollen deshalb diese Curve *Spitzencurve* nennen.

Setzen wir in (20) für S seinen Werth, so wird die Gleichung der Spitzencurve:

$$sin\,\varphi^2=\frac{a^2-b^2}{b^2}\,\frac{1}{(a^2+b^2-2c^2)(tg2\varrho\,sin\,\varrho\,cos\,\varrho-sin\,\varrho^2)+a^2-c^2}$$

Der Factor $tang\,2\varrho\,.\,sin\,\varrho\,.\,cos\,\varrho-sin\,\varrho^2$ reducirt sich aber auf $\frac{sin\,\varrho^2}{cos\,2\varrho}$; diefs in die vorige Gleichung substituirt, kommt:

$$sin\,\varphi^2=\frac{a^2-b^2}{b^2}\,\frac{cos\,2\varrho}{(a^2+b^2-2c^2)\,sin\,\varrho^2+(a^2-c^2)\,cos\,2\varrho}$$

oder:

$$sin\,\varphi^2=\frac{a^2-b^2}{b^2}\,\frac{cos\,2\varrho}{(b^2-a^2)\,sin\,\varrho^2+a^2-c^2} \quad (21)$$

Die Form dieser Curve läfst sich durch ein einfaches Raisonnement übersehen. Für $\varrho=0$ wird

$$sin\,\varphi^2 = \frac{a^2 - b^2}{b^2(a^2 - c^2)}.$$

Läſst man ϱ von 0 an wachsen, so nimmt der aus (21) gezogene Werth von $sin\,\varphi$ ab, und wird endlich zu Null für $\varrho = 45^0$. Von $\varrho = 45^0$ an wird der Werth von $sin\,\varphi^2$ negativ, also $sin\,\varphi$ imaginär bis ϱ zu 3.45^0 oder zu 135^0 gewachsen ist. Für $\varrho = 135^0$ ist $sin\,\varphi$ abermals 0, und wächst bis $\varrho = 180^0$ geworden ist, wo $sin\,\varphi$ abermals sein Maximum $\frac{a^2 - b^2}{b^2(a^2 - c^2)}$ erreicht. Dieselbe Reihe von Veränderungen erleidet $sin\,\varphi$, wenn man ϱ nach der entgegengesetzten Seite von 0^0 bis 180^0 wachsen läſst. Es ergiebt sich daraus, daſs die Spitzencurve die Form Fig. 15 Taf. II hat, welche Figur die Curve für Salpeter darstellt. Für Salpeter ist:

$$a^2 = 0{,}56109$$
$$b^2 = 0{,}56081$$
$$c^2 = 0{,}43626$$

mithin ist die Gleichung der Spitzencurve für diesen Krystall:

$$sin\,\varphi^2 = \frac{28\,.\,cos\,2\varrho}{56081\,(0{,}12483 - 0{,}00028\,sin\,\varrho^2)}.$$

Daraus ergeben sich folgende zusammengehörige Werthe von ϱ und φ:

ϱ.	$sin\,\varphi$.	φ.
0^0	0,063	$3^0\ 37'$
9	0,062	3 32
18	0,056	3 13
27	0,048	2 47
36	0,035	2 1
45	0	0

Beim Salpeter fällt die Mittellinie mit der kleinsten Elasticitätsaxe zusammen; alle vorangehenden und folgenden Formeln beziehen sich auch eigentlich nur auf solche Krystalle, bei denen dieſs der Fall ist. Will

man die Formeln auf solche Krystalle anwenden, bei denen die Mittellinie mit der gröfsten Elasticitätsaxe zusammenfällt, so darf man nur a und c vertauschen.

Nach den in obiger Tabelle angegebenen Werthen ist die Curve construirt. Die Längeneinheit, nach welcher die in der zweiten Columne stehenden Werthe aufgetragen sind, ist der hessische Fufs (4 Fufs = 1 Meter), und also angenommen, dafs das Auge sich 1 Fufs hoch über dem Papier befände, denn nur in diesem Falle erscheint dem Auge die Zeichnung in den der Wirklichkeit entsprechenden Dimensionen.

Betrachten wir nun die durch Gleichung (19) dargestellten Hyperbeln selbst. Um zu finden, wo diese Hyperbeln die Axe der x schneiden, hat man in (19) nur $\nu = \varrho$ zu setzen, man erhält alsdann:

$$\sin \varphi^2 = \frac{a^2 - b^2}{b^2(a^2 - c^2)}.$$

Da dieser Werth von $\sin \varphi^2$ eine constante Gröfse und von ϱ unabhängig ist, so ist klar, dafs alle Hyperbeln, welche die Gleichung (19) darstellen kann, wenn man nach und nach verschiedene Werthe für ϱ in die Gleichung setzt, die Axe der x doch in demselben Punkte schneiden, wie es in Fig. 16 Taf. II dargestellt ist. Dieser Durchschnittspunkt, in welchem sich alle Hyperbeln schneiden, ist zugleich der Gipfelpunkt der Spitzencurve.

Stellen wir uns eine der durch Gleichung (20) dargestellten Hyperbeln mit ihren Asymptoten vor. Der Punkt, in welchem die Asymptote die Hyperbel schneidet, liegt unendlich weit entfernt, folglich ist die Linie, welche man sich vom Auge nach diesem Punkt gezogen denken kann, mit der Oberfläche der Platte parallel, für diesen Gesichtsstrahl ist also der Winkel ω ein rechter, folglich für denselben $\sin \varphi = 1$; setzt man demnach in Gleichung (19) den Zähler dem Nenner gleich, so erhält man eine Gleichung, aus der sich der Winkel, den

die Asymptote mit der Hauptaxe der Hyperbel macht, bestimmen läfst; diese Gleichung ist:

$$a^2-b^2=b^2\left[\frac{tg\,2\varrho\,\sin 2\varrho}{2}(1-2\sin\nu^2)(a^2-b^2-2c^2)\right.$$
$$\left.+(2c^2-a^2-b^2)(\sin\nu^2\cos\varrho^2+\sin\varrho^2\cos\nu^2)+a^2-c^2\right],$$

woraus sich ergiebt:

$$\sin\nu^2=\frac{[a^2+b^2-b^2(a^2-c^2)]\cos 2\varrho+b^2(2c^2-a^2-b^2)\left(\frac{\sin 2\varrho^2}{2}-\sin\varrho^2\cos 2\varrho\right)}{b^2(2c^2-a^2-b^2)}$$

Setzt man in diesen Werth von $\sin\nu$ für a^2, b^2 und c^2 die dem Salpeter entsprechenden Werthe, so erhält man:

$$\sin\nu^2=\tfrac{1}{2}\ ,\ \sin\nu=\sqrt{\tfrac{1}{2}},$$

also:

$$\nu=45^\circ.$$

Der Winkel also, welchen eine Asymptote mit der Hauptaxe der Hyperbel macht, ist für alle 45°, *die Hyperbeln sind also sämmtlich gleichschenklig.*

In Fig. 16 Taf. II sind die Resultate der Rechnungen dargestellt; die dort gezeichneten sind eine Reihe von Hyperbeln, welche verschiedenen Werthen von ϱ entsprechen. Jede Hyperbel schneidet den willkührlich gezogenen, die Figur begränzenden Kreis in zwei Punkten, die zur leichteren Uebersicht mit gleichen Buchstaben bezeichnet sind; jedoch ist diese Bezeichnung nur auf der einen Hälfte der Figur gemacht. Aus der zweiten Columne der hier beigefügten Tafel ersieht man, wie grofs der Winkel ϱ für jede dieser Hyperbeln ist.

	ϱ.	ω'.	ω'.
$z-z$	45°	0°	90°
$a-a$	36	9	81
$b-b$	27	18	72
$c-c$	18	27	63
$d-d$	9	36	54
$e-e$	0	45	45
$d'-d'$	9	54	36
$c'-c'$	18	63	27
$b'-b'$	27	72	18
$a'-a'$	36	81	9
$z-z'$	45	90	0

Die erste und letzte der hier angeführten Hyperbeln, $z-z$ und $z-z'$, fallen mit ihren Asymptoten zusammen, der Gipfel der Hyperbel liegt im Mittelpunkte der Figur, die beiden Aeste derselben fallen ganz mit der Axe der x und y zusammen.

Es bleibt jetzt nur noch die Lage der Polarisationsebenen für die von den verschiedenen Hyperbeln kommenden Strahlen zu bestimmen übrig. Von jedem Punkt irgend einer Hyperbel geht ein ordinärer und ein extraordinärer Strahl in's Auge, deren Polarisationsebenen auf einander rechtwinklig stehen. Wäre die Richtung des austretenden Strahls rechtwinklig auf der Oberfläche des Krystalls, so würden auch die Durchschnittslinien der beiden Polarisationsebenen mit der Krystalloberfläche rechtwinklig auf einander stehen; da aber diefs nicht der Fall ist, so machen auch diese beiden Durchschnittslinien keinen rechten Winkel mit einander, weil jedoch die Strahlen sehr nahe senkrecht einfallen, kann man diese Differenz ganz unbeachtet lassen. Aus Gleichung (17) zieht man:

$$tg\,\varpi=\frac{a^2+b^2-2c^2}{2(b^2-c^2)}\,tg\,2\varrho\pm\sqrt{\frac{a^2-c^2}{b^2-c^2}+\tfrac{1}{4}\frac{(a^2+b^2-2c^2)^2}{(b^2-c^2)^2}\,tg\,2\varrho^2}$$

wenn man für R und S vorher ihre Werthe gesetzt hat. Die beiden Werthe von ϖ bestimmen die Lage der Polarisationsebenen der beiden, nach derselben Richtung austretenden Strahlen. Bezeichnen wir mit ϖ' und ϖ'' die beiden aus der letzten Gleichung gezogenen Werthe von ϖ, so wird nach obigem Raisonnement $\varpi'+\varpi''$ nicht viel von 90° differiren. Für Salpeter wird die letzte Gleichung sich sehr nahe auf:

$$tang\,\varpi=tang\,2\varrho\pm\sqrt{1+tang\,2\varrho^2}\quad .\ .\quad (22)$$

reduciren, also:

$$tang\,\varpi'\,.\,tang\,\varpi''$$
$$=(tang\,2\varrho+\sqrt{1+tang\,2\varrho})(tang\,2\varrho-\sqrt{1+tang\,2\varrho^2}),$$
$$tang\,\varpi'\,.\,tang\,\varpi''=tg\,2\varrho^2-1-tang\,2\varrho^2=-1,$$

woraus ebenfalls folgt, dafs die beiden, durch die Win-

kel w' und w'' bestimmten Durchschnittslinien wirklich nahe rechtwinklig zu einander sind. Mittelst der Gleichung (22) kann man nun die jedem ϱ entsprechenden Werthe von w berechnen. In obiger Tabelle sind die Werthe von w, welche den von 9° zu 9° fortlaufenden Werthen von ϱ entsprechen, eingetragen.

Diese Resultate reichen nun hin, die ganze Erscheinung der schwarzen Büschel in Salpeterplatten zu construiren.

Bezeichnet man durch I die Intensität des einfallenden Lichtes, durch β den Winkel, welchen die Polarisationsebene des ordinären Strahls in der Krystallplatte mit der Polarisationsebene des ersten Turmalins macht, durch ϑ die Anzahl der Wellenlängen, um die der eine der beiden interferirenden Strahlen dem andern vorangeeilt ist, so ist bekanntlich:

$$I \sin 2\beta . \sin \pi\vartheta$$

die Vibrationsintensität der durch die Interferenz gebildeten, das Auge treffenden Strahlen, wenn die Turmalinplatten gekreuzt sind. In unserer Betrachtung lassen wir die Veränderlichkeit der Gröfse ϑ (von der die Lemniscaten herrühren) ganz unberücksichtigt, und setzen deshalb $\sin \pi\vartheta$ gleich einer constanten Gröfse, am bequemsten gleich 1. Die Intensität der das Auge treffenden Strahlen wäre demnach:

$$I . \sin 2\beta.$$

Legt man nun die Salpeterplatte so zwischen die gekreuzten Turmalinplatten, dafs die Axe der x mit der Polarisationsebene der einen, die Axe der y mit der Polarisationsebene der andern Turmalinplatte zusammenfällt, so ist für alle, von der Curve zz kommenden Strahlen $\beta = 0$, also ist die Intensität, mit welcher das die Fig. 16 Taf. II durchschneidende Kreuz dem Auge erscheint, gleich 0.

Für die von der Curve aa in's Auge kommenden Strahlen ist in diesem Falle $\beta = 9°$, also die Vibrations-

in-

intensität der von der Hyperbel *aa* in's Auge kommenden Strahlen:

$$I.\sin 18^\circ.$$

Diefs ist auch die Vibrationsintensität für die von *a'a'* kommenden Strahlen. Für die übrigen Hyperbeln der Fig. 16 Taf. II ergeben sich folgende Intensitäten:

	Vibrationsintensität.		Lichtstärke.
zz	0	=0	0
a a' und *a a*	$I.\sin 18^\circ$	$=I.0{,}31$	931
b' b' - *b b*	$I.\sin 36$	$=I.0{,}59$	3481
c' c' - *c c*	$I.\sin 54$	$=I.0{,}81$	6561
d' d' - *d d*	$I.\sin 72$	$=I.0{,}95$	9025
e e	$I.\sin 90$	$=I$	10000

Legt man die Salpeterplatte so zwischen die Turmaline, dafs die Axe der x einen Winkel von 9° mit der Polarisationsebene der einen Turmalinplatte macht, und zwar so, dafs die Polarisationsebenen der von *aa* kommenden Strahlen mit den Polarisationsebenen der Turmaline zusammenfallen, so ergeben sich für die von den verschiedenen Hyperbeln in's Auge kommenden Strahlen folgende Werthe:

	Vibrationsintensität.		Lichtstärke.
zz und *bb*	$I.\sin 18^\circ$	$=I.0{,}31$	931
aa	$I.\sin 0$	$=0$	0
cc und *a'a'*	$I.\sin 36$	$=I.0{,}59$	3481
dd - *b'b'*	$I.\sin 54$	$=I.0{,}81$	6561
ee - *c'c'*	$I.\sin 72$	$=I.0{,}95$	9025
b'b'	$I.\sin 90$	$=I$	10000

Macht die Axe der x einen Winkel von 45° mit der Polarisationsebene der Turmaline, so ergeben sich für die verschiedenen Hyperbeln folgende Werthe der Vibrationsintensität:

	Vibrationsintensität.		Lichtstärke.
zz	$I.\sin 90^\circ$	$=I$	10000
aa und *a'a'*	$I.\sin 72$	$=I.0{,}95$	9025
bb - *b'b'*	$I.\sin 54$	$=I.0{,}81$	6561
cc - *c'c'*	$I.\sin 36$	$=I.0{,}59$	3481
dd - *d'd'*	$I.\sin 18$	$=I.0{,}31$	931
ee	$I.\sin\ 0$	$=0$	0

Die Stärke des Lichteindrucks ist dem Quadrat der Vibrationsintensität proportional, daraus ergeben sich die Verhältnifszahlen in der dritten Columne der drei letzten Tabellen, welche das Verhältnifs der Lichtstärke der verschiedenen Hyperbeln angeben. Sich ungefähr nach den in der dritten Columne der ersten Tabelle richtend, ist Fig. 17 Taf. II schattirt, nach Tabelle 2 die Fig. 18, und nach Tabelle 3 die Fig. 19.

Vergleicht man diese Figuren mit der Erfahrung, so wird man finden, dafs sie mit der Erscheinung in einer Salpeterplatte vollkommen übereinstimmen; damit jedoch die Lemniscaten bei dieser Vergleichung nicht hinderlich sind, mufs man, wie schon bemerkt, dicke Salpeterplatten wählen.

Aus der Erscheinung an Salpeterplatten läfst sich nun auch auf die Erscheinung in andern zweiaxigen Krystallen schliefsen, bei denen der Axenwinkel gröfser ist. Je mehr der Axenwinkel wächst, desto mehr entfernen sich die beiden Punkte, in dem sich die Hyperbeln schneiden (die Pole der Lemniscaten), von dem Mittelpunkte der Figur. Je mehr aber diese Entfernung zunimmt, desto geringer wird auch die Krümmung des Theils der Hyperbeln werden, welcher in die Nähe der Pole fällt. Am Pol ist die Hyperbel *ee* am stärksten gekrümmt; der Axenwinkel kann aber so zunehmen, dafs selbst diese Krümmung nur noch unbedeutend ist. Schneidet man daher einen solchen Krystall senkrecht auf die eine Axe, so erscheint das Ringsystem stets durch einen schwar-

zen Büschel durchschnitten. Ist noch eine Krümmung des Büschels wahrzunehmen, so ist sie am stärksten, wenn die Ebene der optischen Axen der Krystallplatte den Winkel der Polarisationsebene der Turmaline halbirt. Die andere Axe liegt alsdann nach der Seite hin, nach welcher die Krümmung gerichtet ist.

Wegen des Nichtzusammenfallens der Axen für verschiedenfarbige Strahlen haben die Büschel beim Salpeter in der Nähe der Pole nach Innen einen blauen, nach Aufsen einen rothen Teint.

VI. *Ueber eine der Schwefelsäure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels;* *von Heinrich Rose.*

Vor einiger Zeit habe ich zu zeigen gesucht, dafs bei der Einwirkung des Chlorgases auf Schwefel, und auf einige Schwefelmetalle, wie Schwefelzinn, Schwefeltitan und Schwefelantimon, eine Chlorverbindung entstehe, welche der schweflichten Säure analog zusammengesetzt sey, und welche durch Behandlung mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure, in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure zerfalle [1]). Da diese Chlorverbindung im isolirten Zustande nicht zu existiren scheint, sondern nur in Verbindung mit Schwefel und einigen Chlormetallen, so schien es mir wahrscheinlich, dafs, wenn es eine höhere, der Schwefelsäure analoge Chlorverbindung des Schwefels gäbe, diese noch weniger im isolirten Zustande dargestellt werden könnte, zumal da die derselben entsprechenden Chlorverbindungen des Chroms, des Wolframs und des Molybdäns nur in Verbindung mit den ihnen analog zusammengesetzten Säuren bestehen kön-

1) Diese Annalen, Bd. XXXXII S. 517.

nen. Aus diesem Grunde habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um eine der Schwefelsäure entsprechende Chlorverbindung des Schwefels in Verbindung mit Schwefelsäure zu erhalten, was mir auch nach längerem Bemühen geglückt ist.

Wenn man in gewöhnlichen Chlorschwefel ($S + Cl$, oder vielmehr $SCl^2 + 3S$) die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure leitet, während derselbe mit einer Frostmischung umgeben wird, so werden sie begierig und in großer Menge absorbirt, ohne daſs in der Kälte eine andere scheinbare Veränderung mit dem Chlorschwefel vorgeht, als daſs er eine braunere Farbe annimmt. Diese braune Farbe verschwindet indessen auch meistentheils nach 24 Stunden, wenn die Flüssigkeit in der Kälte beim Ausschluſs der Luft aufbewahrt wird, und es zeigt sich dann die ursprünglich gelbe Farbe. Wenn indessen die Menge der absorbirten wasserfreien Schwefelsäure zu beträchtlich und im Uebermaaſs vorhanden ist, so bleibt die Farbe der Flüssigkeit braun. Es entwickelt sich hierbei, vorausgesetzt indessen, daſs die Temperatur unter dem Gefrierpunkt des Wassers gehalten wird, keine schweflichte Säure, und die Flüssigkeit ist also als eine Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Chlorschwefel, $S + Cl$, zu betrachten, oder wenn dieser wiederum für eine Auflösung von Schwefel in einem höheren Schwefelchlorid ($S + Cl^2$) angesehen wird, so kann letzteres Schwefel und Schwefelsäure zugleich aufgelöst enthalten. Da der Chlorschwefel, $S + Cl$, durch Aufnahme von Chlorgas, eine eben so braune Farbe erhält, wie durch Aufnahme von wasserfreier Schwefelsäure, so kann man vielleicht annehmen, daſs die Schwefelsäure dem Chlorschwefel Schwefel entziehe, und daſs die Auflösung das höhere Schwefelchlorid, $S + 2Cl$, und schweflichte Säure enthalte.

Im Beginn der Operation, wenn man anfangen will, die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in den Chlor-

schwefel zu leiten, treten die Dämpfe des letzteren oft in den Hals der Retorte mit Schwefelsäure, und bilden dann blaue Tropfen und Streifen, die indessen verschwinden, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure anfangen sich stärker zu entwickeln.

Wenn die Temperatur der Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Chlorschwefel nur etwas über den Gefrierpunkt des Wassers erhöht wird, so fängt eine Entwicklung der schweflichten Säure aus derselben an, und dieselbe kann bei gröſseren Mengen der Flüssigkeit so heftig werden, daſs ein fest verschlossenes Gefäſs mit demselben nach einiger Zeit mit Heftigkeit zerspringt, wenn es aus einem kalten Zimmer in ein mäſsig erwärmtes gebracht wird. Die Entwicklung der schweflichten Säure wird auſserordentlich stark, wenn die Flüssigkeit einer Destillation unterworfen wird. Schon wenn sie bis zu +10° erhitzt wird, kommt sie in's scheinbare Kochen, und dieses Kochen wird zu einer stürmischen Aufwallung, wenn die Erwärmung um mehrere Grade erhöht wird. Dieses Kochen rührt indessen nur von einer gasförmigen Entwicklung der schweflichten Säure her; es destillirt bei dieser Temperatur nichts tropfbar Flüssiges über.

War bei der Bereitung nicht ein Uebermaaſs von Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure in den Chlorschwefel geleitet worden, und letzterer daher noch im Ueberschuſs vorhanden, so geht bei der Destillation, nachdem die reichliche Entwicklung der schweflichten Säure etwas nachgelassen hat, dieser zuerst, schon bei einer Temperatur von 30° bis 40° C., mit der ihm eigenthümlichen gelben Farbe über. Darauf kommt ein ölartiger Körper, der, frei von beigemengtem Chlorschwefel, erst bei einer Temperatur von 145° übergeht. Um diesen Körper ganz von Chlorschwefel zu befreien, sind einige Rectificationen nothwendig. Dann hat er eine weiſse Farbe, eine ölartige Consistenz, wie engli-

sche Schwefelsäure, welcher der Körper sehr im äufseren Ansehen gleicht, und einen bestimmten Kochpunkt bei 145° C. Beim Zutritt der Luft raucht diese Flüssigkeit stark, doch nicht ganz so stark wie feste wasserfreie Schwefelsäure. Sie ist, wenn sie rein ist, bei der angegebenen Temperatur vollständig, ohne den geringsten Rückstand, destillirbar. Der Geruch ist eigenthümlich, und wenn sie rein ist, riecht sie durchaus nicht nach schweflichter Säure.

Am merkwürdigsten verhält sich diese Flüssigkeit gegen Wasser. Sie ist bedeutend schwerer als dasselbe, sinkt daher zu Boden, wenn sie in Wasser getröpfelt wird, und wird, wie Tropfen eines schweren Oels, im Anfange scheinbar nicht vom Wasser aufgelöst. Nach einiger Zeit bildet sich indessen über diesen Tropfen eine concentrirte Auflösung derselben im Wasser, welche gegen das Wasser sich wie eine Schicht von Vitriolöl gegen dasselbe verhält. Diese Schicht vermischt sich äufserst leicht durch Umrühren mit dem übrigen Wasser. Es dauert indessen sehr lange, ehe die Oeltropfen sich vollständig im Wasser aufgelöst haben. Eine Quantität von nur einigen Grammen mit mehreren Unzen Wasser übergossen, braucht zur vollständigen Auflösung mehrere Stunden, selbst wenn das Ganze von Zeit zu Zeit umgerührt wird. Geschieht diefs nicht, so bleiben einige ölartige Tropfen sehr lange ungelöst. — Es scheint, dafs die Substanz sich erst langsam in ein Hydrat verwandelt, ehe sie sich im Wasser auflöst.

Die Auflösung erfolgt vollständig, wenn die Substanz frei von jeder Spur von Chlorschwefel ist, in welchem Falle eine Spur von Schwefel ungelöst bleibt. Dann kann auch deutlich noch ein schwacher Geruch nach schweflichter Säure wahrgenommen werden. — Es entwickelt sich bei der Auflösung der Substanz im Wasser keine Gasart. In der wäfsrigen Auflösung derselben kann durch Reagentien nur die Gegenwart von Schwe-

felsäure und von Chlorwasserstoffsäure wahrgenommen werden. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt einen rein weifsen Niederschlag von Chlorsilber, der auch nach langer Zeit und nach dem Erhitzen weifs bleibt; durch Baryterdeauflösungen entsteht in ihr eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Die Verbindung könnte hiernach ein der Schwefelsäure entsprechendes Schwefelchlorid seyn, entstanden dadurch, dafs der Schwefelsäure Sauerstoff durch den Schwefel des Chlorschwefels entzogen und schweflichte Säure gebildet wurde. Aber nur eine quantitative Untersuchung konnte entscheiden, ob die Verbindung ein reines Schwefelchlorid sey, oder noch, was wahrscheinlicher war, unzersetzte Schwefelsäure enthalte.

2,779 Grm. der Verbindung im Wasser aufgelöst, geben vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung 3,580 Grm. Chlorsilber, 31,78 Proc. Chlor entsprechend. Aus der filtrirten, und durch Chlorwasserstoffsäure vom Silberoxyd befreiten Flüssigkeit wurden durch Chlorbaryumauflösung 6,096 Grm. schwefelsaure Baryterde, die 30,27 Proc. Schwefel in der Verbindung anzeigen, erhalten.

Von einer, zu einer anderen Zeit bereiteten Menge der Verbindung von 1,503 Grm. erhielt ich durch dieselbe Behandlung 1,902 Grm. Chlorsilber, oder 31,22 Proc. Chlor und 3,314 Grm. schwefelsaurer Baryterde, oder 30,42 Proc. Schwefel.

Das Resultat der beiden angeführten Analysen ist daher:

	I.	II.
Chlor	31,78	31,22
Schwefel	30,27	30,42
Verlust	37,95	38,36
	100,00	100,00.

Der grofse Verlust zeigt offenbar, dafs die Verbin-

dung kein reines Schwefelchlorid sey, sondern Sauerstoff enthalten müsse, welcher mit einem Theile des Schwefels zu Schwefelsäure verbunden ist. Nimmt man den Verlust für Sauerstoff, so erfordern 37,95 Th. desselben 25,45 Th. Schwefel, um Schwefelsäure zu bilden. Diefs ist indessen sehr nahe $\frac{5}{6}$ der ganzen gefundenen Schwefelmenge in beiden Analysen. Daher konnte nur $\frac{1}{6}$ vom Schwefel mit Chlor zum Schwefelchlorid, S+3Cl, vereinigt seyn. Der gefundene Chlorgehalt stimmt hiermit überein. Die chemische Formel für die Verbindung ist dann $S Cl^3 + 5\dddot{S}$, und die hiernach berechnete Zusammensetzung ist:

6 Atome Chlor	32,91
6 Atome Schwefel	29,91
15 Atome Sauerstoff	37,18
	100,00

oder:

Schwefelchlorid ($S Cl^3$)	37,89
Schwefelsäure	62,11
	100,00.

Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gefundenen Resultate liegt nur darin, dafs die zur Untersuchung angewandten Mengen nicht vollkommen frei von kleinen Spuren unzersetzten Chlorschwefels waren, weshalb auch bei der Auflösung im Wasser unwägbare Spuren von Schwefel ungelöst blieben. Durch wiederholte Destillationen ist es möglich die Verbindung ganz rein darzustellen; diefs ist indessen mit grofsem Verluste derselben verknüpft. Die Bereitung dieser Verbindung ist aber in sofern sehr zeitraubend, als die Menge der wasserfreien Schwefelsäure, welche als Dampf in den Chlorschwefel geleitet werden mufs, sehr bedeutend ist, und das Hineinleiten nur sehr langsam geschehen darf,

damit die Säure auch vollkommen wasserfrei entwickelt werde.

Man begreift aber leicht die große Menge der Schwefelsäure, welche erfordert wird, um den Chlorschwefel in diese Verbindung zu verwandeln, wenn man bedenkt, daſs, um 1 Atom der Verbindung, $SCl^3 + 5\dddot{S}$, aus dem Chlorschwefel, $S + Cl$, zu bilden, nicht weniger als 15 Atome wasserfreier Schwefelsäure ($\dddot{S}$) gegen 6 Atome Chlorschwefel, SCl, nöthig sind. 5 Atome der Schwefelsäure gehen in die Zusammensetzung der Verbindung, und 10 Atome davon sind erforderlich, um mit 5 Atomen Schwefel des Chlorschwefels schweflichte Säure zu bilden, welche gasförmig bei der Destillation entweicht.

Diese Versuche waren mit einer Quantität der Flüssigkeit angestellt worden, bei deren Bereitung kein Uebermaaſs der wasserfreien Schwefelsäure angewandt worden war, sondern welche noch überschüssigen Chlorschwefel enthielt, der nur durch wiederholte Destillationen abgeschieden wurde. Es wurde daher noch eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um zu sehen, ob durch ein Uebermaaſs von Schwefelsäure eine Verbindung dargestellt werden könne, welche noch reicher an Schwefelsäure sey.

Läſst man ein Uebermaaſs von Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure vom Chlorschwefel absorbiren, so scheiden sich endlich schon in der Kälte aus der braunen Flüssigkeit krystallinische Massen von wasserfreier Schwefelsäure aus, die nicht mehr aufgelöst werden können. Die davon abgegossene Flüssigkeit der Destillation unterworfen, entwickelt dabei, wie bei den früheren Versuchen, eine auſserordentliche Menge von gasförmiger schweflichter Säure, wodurch sie bei der ersten Einwirkung einer sehr gelinden Wärme sogleich in ein starkes scheinbares Kochen kommt. Es geht indessen darauf krystallinische wasserfreie Schwefelsäure in die erkältete Vorlage über, und auch bei etwas mehr erhöhter Tempera-

tur kommen Flüssigkeiten, welche durch Erkältung fest werden. Die Flüssigkeit in der Retorte kommt, nachdem die schweflichte Säure aufgehört hat sich zu entwikkeln, in's wirkliche Kochen; der Kochpunkt derselben steigt allmälig, aber erst, wenn derselbe bis ungefähr zu 100° C. kommt, erstarrt die überdestillirte Flüssigkeit nicht mehr durch Erkältung zu einer krystallinischen Masse. Der Kochpunkt der Flüssigkeit bleibt endlich unveränderlich, wenn er bis zu 145° C. gestiegen ist, und die bei dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit zeigt sich in ihren Eigenschaften der früher erhaltenen und untersuchten ganz gleich. Aus den von 100° bis 145° übergegangenen Flüssigkeiten werden durch behutsame Rectificationen noch Destillationsproducte erhalten, welche beim Erkalten erstarren, aber auch noch bedeutende Mengen von der bei 145° kochenden Verbindung.

2,565 Grm. derselben gaben durch Silberoxydauflösung 3,303 Grm. Chlorsilber, und nach Entfernung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure 5,510 Grm. schwefelsaurer Baryterde vermittelst Chlorbaryumauflösung. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

Chlor	31,77
Schwefel	29,64
Sauerstoff	38,59
	100,00.

Man sieht, dafs die Zusammensetzung der Verbindung mit der früher erhaltenen übereinstimmt. Diese enthält eine kleine Spur von überschüssiger Schwefelsäure, wie jene eine kleine Spur von Chlorschwefel, woher auch der etwas geringere Schwefelgehalt, da Schwefelsäure weniger Schwefel enthält, als Chlorschwefel.

Das specifische Gewicht des schwefelsauren Schwefelchlorids fand ich als Mittel von einigen Versuchen 1,818 bei Temperaturen zwischen 15° und 17° C. Man

sieht, dafs es nicht sehr abweicht von dem des englischen Vitriolöls, mit welchem es auch hinsichtlich der Dickflüssigkeit und ölartigen Consistenz Aehnlichkeit hat.

Diese Substanz ist wiederum ein neues Beispiel von einer flüchtigen Verbindung eines Chlorids und einer Sauerstoffsäure. Sie unterscheidet sich indessen durch ihre Zusammensetzung von den früher bekannten ähnlicher Art; die Verbindungen der Chromsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure mit den ihnen entsprechenden Chloriden bestehen aus Verbindungen von 2 Atomen der Säuren gegen 1 Atom des Chlorids, während im schwefelsauren Schwefelchlorid 5 Atome Säure gegen 1 Atom des Chlorids enthalten sind.

In dem schwefelsauren Schwefelchlorid, $SCl^3 + 5\dddot{S}$, sind die Atome der einfachen Elemente in merkwürdigen Verhältnissen verbunden. Die ganze Menge des Schwefels verhält sich zu der des Chlors wie im gewöhnlichen Chlorschwefel, $S + Cl$; die Schwefelmenge verhält sich ferner zur ganzen Sauerstoffmenge, wie in der Unterschwefelsäure; und die Sauerstoffmenge steht zu der des Chlors, wie in der Chlorsäure.

Es giebt unstreitig noch eine Verbindung des höchsten Schwefelchlorids, SCl^3, mit mehr als mit 5 Atomen Schwefelsäure, welche in den krystallisirten Producten enthalten ist, die bei der Destillation der Auflösung des Chlorschwefels in einem Uebermaafs von wasserfreier Schwefelsäure erhalten werden. Es ist indessen schwer, oder unmöglich, da sie einen niedrigen Kochpunkt zu haben scheint, sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen. Wiederum löst das flüssige schwefelsaure Schwefelchlorid viel von dem festen auf, und erhält dadurch einen niedrigeren Kochpunkt. Ich habe schon oben bemerkt, dafs durch wiederholte vorsichtige Destillationen aus dieser flüssigen Auflösung viel von dem festen Product erhalten werden kann. Aber wenn diefs auf diese Weise frei von beigemengter überschüssiger

Schwefelsäure erhalten werden kann, so enthält es doch noch von der flüssigen Verbindung, so dafs man es nicht von einem bestimmten Kochpunkt, wie diese, erhalten kann.

Ich übersättigte Chlorschwefel, $S + Cl$, mit Chlorgas, und liefs diese braune Auflösung einen grofsen Ueberschufs von Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure absorbiren, so dafs endlich aus der Auflösung ein Theil der Säure krystallinisch sich abschied. Die Flasche wurde darauf luftdicht verschlossen. Nach einiger Zeit hatte sich auch der flüssige Theil vollständig in seidenglänzende Krystalle von weifser Farbe verwandelt, welche sich selbst während der Sommer unverändert seit einigen Jahren erhalten haben.

Leitet man zum schwefelsauren Schwefelchlorid trocknes Ammoniakgas, so erhält man unter starker Erwärmung eine trockne Masse von weifser Farbe. Es ist indessen, wie bei der Bereitung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, sehr schwer, eine vollkommen neutrale Verbindung zu erhalten. Gewöhnlich wird durch die erste Einwirkung des Ammoniaks eine Masse erzeugt, welche sehr schwach gelblich gefärbt ist, später indessen wird dieselbe ganz weifs. Die gelbliche Farbe rührt bisweilen davon her, dafs das angewandte schwefelsaure Schwefelchlorid eine Spur von unzersetztem Chlorschwefel enthält, wodurch sich eine kleine Menge von Chlorschwefel-Ammoniak bildet, das eine gelblichbraune Farbe hat [1]); gewöhnlich aber, wenn diefs nicht der Fall ist, davon, dafs die bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das schwefelsaure Schwefelchlorid entstehende sehr starke Erwärmung nicht hinreichend verhindert ist, durch welche etwas wasserfreies schweflichtsaures Ammonniak entsteht, wie diefs weiter unten noch erwähnt werden wird.

Die weifse Masse von schwefelsaurem Schwefelchlorid-Ammoniak löst sich vollständig in Wasser auf. Die

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 306.

Auflösung giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber, der nur dann etwas gelblich durch eine Spur von Schwefelsilber gefärbt wird, wenn etwas der so eben erwähnten Beimengungen in der Verbindung enthalten war. Durch eine Auflösung von Platinchlorid wird in der Auflösung der Masse eine Fällung vom Doppelsalze von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak erzeugt. Durch eine Auflösung von Chlorbaryum entsteht in der Auflösung zwar ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde; wird derselbe indessen abfiltrirt, so trübt sich die abfiltrirte Flüssigkeit in der Kälte von selbst, und setzt selbst nach mehreren Wochen nach und nach noch neue Mengen von schwefelsaurer Baryterde ab. Mit einer Auflösung von Chlorstrontium giebt die Auflösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber durch's Kochen.

Die Versuche mit den beiden letzteren Reagentien zeigen, dafs die Auflösung des schwefelsauren Schwefelchlorid-Ammoniaks im Wasser dasselbe wasserfreie schwefelsaure Ammoniak enthalte, wie das, welches durch unmittelbare Vereinigung von wasserfreier Schwefelsäure mit trocknem Ammoniakgas gebildet wird. Es geht aber auch daraus hervor, dafs das Schwefelchlorid, SCl^3, wenn es sich mit trocknem Ammoniakgas verbunden hat, bei seiner Auflösung in Wasser Salmiak und wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, und nicht gewöhnliches wasserhaltiges bilde; ein Umstand, der mir beachtenswerth erscheint. Wäre diefs nicht der Fall, so würde die Auflösung von Chlorstrontium eine Fällung erzeugt haben.

Wird das schwefelsaure Schwefelchlorid-Ammoniak sublimirt, so zeigen sich ähnliche Erscheinungen, wie bei der Sublimation des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks. Der am meisten charakteristische Unterschied, welcher in den Erscheinungen bei der Sublimation des wasserfreien und des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks stattfindet, ist der, dafs im erste-

ren Falle sich etwas wasserfreies schweflichtsaures Ammoniak von gelblicher Farbe bildet, was im zweiten sich nicht zeigt. Auch die Bildung des wasserfreien schweflichtsauren Ammoniaks findet nun bei der Sublimation des schwefelsauren Schwefelchlorid-Ammoniaks statt. Löst man daher die sublimirte Masse in Wasser auf, so erhält man in der Auflösung durch salpetersaure Silberoxydauflösung einen braunen Niederschlag, auch in der Kälte schon einen Niederschlag von einer Auflösung von Chlorstrontium.

Ich habe versucht, die Menge des Ammoniaks zu bestimmen, welche das schwefelsaure Schwefelchlorid aufnimmt. Es ist indessen sehr schwer, dasselbe vollkommen mit Ammoniak zu sättigen, weil sich sehr leicht wasserfreies schwefelsaures Ammoniak mit Ueberschufs an Schwefelsäure bildet, das, harte Massen bildend, sich mit neutralem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak umgiebt, und dadurch der ferneren Einwirkung des Ammoniakgases widersteht [1]). Es folgt, dafs, wenn das schwefelsaure Schwefelchlorid-Ammoniak bei seiner Auflösung in Wasser wasserfreies schwefelsaures Ammoniak und Salmiak bildet, 1 Atom schwefelsaures Schwefelchlorid 18 einfache Atome trocknes Ammoniak aufnehmen mufs. Ich habe bei den Analysen, aus dem erwähnten Grunde, etwas weniger gefunden; doch reagirte die Auflösung der untersuchten Verbindung etwas sauer, was nicht der Fall ist, wenn man sehr geringe Mengen des schwefelsauren Schwefelchlorids mit Ammoniak sättigt.

Wegen der grofsen Zahl der Atome der elementaren Bestandtheile des schwefelsauren Schwefelchlorids hatte es für mich ein besonderes Interesse, das specifische Gewicht des Dampfes desselben genau zu untersuchen. Bei dieser Untersuchung indessen fand ich einige

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 82.

auffallende Erscheinungen, die ich in einem späteren Hefte dieser Annalen aufzuklären suchen werde.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid bildet eine ganze Reihe von Doppelverbindungen mit ähnlichen Verbindungen von flüchtigen Chloriden mit den diesen entsprechend zusammengesetzten Säuren oder Oxyden. Genauer von diesen habe ich untersucht die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem phosphorsauren Phosphorchlorid, die des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem selenichtsauren Selenchlorid, und endlich die Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem Zinnoxyd-Zinnchlorid. Diese Verbindungen werden hervorgebracht durch Einwirkung der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf Phosphorchlorür, auf Selenchlorid und auf Zinnchlorid. Im isolirten Zustande ist es mir nicht gelungen das phosphorsaure Phosphorchlorid, das selenichtsaure Selenchlorid und das Zinnoxyd-Zinnchlorid, letzteres wenigstens als eine flüchtige Verbindung darzustellen.

Es giebt unstreitig noch mehrere analoge Verbindungen mit dem schwefelsauren Schwefelchlorid; ich habe indessen andere nicht genauer untersucht, und mich begnügt, von dieser neuen Klasse von flüchtigen Chlor-Verbindungen nur diese dargestellt zu haben.

Das schwefelsaure Schwefelchlorid, so wie die früher von mir beschriebenen flüchtigen Verbindungen von Säuren und Chloriden [1]) haben die meiste Analogie mit den Substanzen, welche man früher basische salzsaure Salze nannte, die man jetzt, nach Berzelius, mit dem Namen basischer Haloïdsalze bezeichnet, und die Verbindungen von Chlormetallen und Oxyden sind. Die so eben erwähnten flüchtigen Doppelverbindungen wür-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII S. 570, und Bd. XXXX S. 395.

den den Verbindungen zweier basischer Haloïdsalze oder basisch salzsaurer Salze entsprechen. Es sind solche Verbindungen, nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt, zwar meines Wissens noch nicht dargestellt, aber unstreitig existiren sie. Es ist namentlich sehr wahrscheinlich, dafs das basische Chlorblei mit anderen basischen Chlormetallen solche Doppelverbindungen bildet. Vielleicht sind unter den von Becquerel dargestellten basischen Doppelchlorverbindungen Substanzen dieser Art.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Phosphorchlorür; Darstellung der Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem phosphorsauren Phosphorchlorid.

Flüssiges Phosphorchlorür, PCl^3, absorbirt sehr begierig die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure; es bedarf einer weit geringeren Menge davon, um übersättigt zu werden, als der Chlorschwefel. Die überschüssige Schwefelsäure setzt sich als krystallinische Massen an die Wände der Vorlage da ab, wo diese am meisten erkältet wird; aber aus dem Phosphorchlorür bildet sich durch Aufnahme von Schwefelsäure kein festes Product. Die Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Phosphorchlorür riecht in der Kälte nicht nach schweflichter Säure.

Wird die Flüssigkeit, von der überschüssigen wasserfreien Schwefelsäure abgegossen, einer Destillation unterworfen, so zeigt sich sogleich ein Geruch nach schweflichter Säure, doch ist die Entwicklung derselben lange nicht so bedeutend, wie die, welche bei der Destillation der Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Chlorschwefel stattfindet. Bei der ersten Einwirkung der Hitze, bei einer Temperatur von 40° bis 50° C., destillirt eine grofse Menge von aufgelöster überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure ab, und setzt sich als krystallinische Massen an die Wände der erkalteten Vorlage

lage an. Es ist am besten, lange Zeit die Temperatur nicht mehr zu erhöhen, weil bei nicht sehr grofsen Mengen während eines ganzen Tages bei der erwähnten Temperatur immerfort wasserfreie Schwefelsäure sich aus der Flüssigkeit entwickelt. Wenn in der gewechselten erkälteten Vorlage keine krystallinischen Massen sich mehr zeigen, geht bei einer, um etwas erhöhten Temperatur eine Flüssigkeit über, die lange flüssig bleibt, aber nach längerer Zeit erstarrt, und noch sehr viel wasserfreie Schwefelsäure enthält. Endlich erhält man eine Flüssigkeit, welche bei keiner Erkältung mehr fest wird.

So oft man indessen die, von überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure befreite Flüssigkeit destillirt, ist es nicht möglich, bei aller Vorsicht, sie von einem bestimmten Kochpunkte zu erhalten. Sie fängt gewöhnlich bei 137° C. an stark zu kochen, aber die Temperatur des Kochpunktes kann sich bis zu 160° und 165° C. erhöhen, wenn die späteren Antheile der Flüssigkeit überdestilliren. Dabei destillirt sie nicht, wie das reine schwefelsaure Schwefelchlorid, unverändert über, sondern sie wird bei jeder erneuten Destillation zersetzt, und es bleibt erst ein Syrup, und bei stärkerer Erhitzung ein trockner Firnifs in der Retorte zurück.

Der Syrup löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser auf. Wenn die Destillation nicht zu weit getrieben war, entbindet sich bei der Auflösung viel Wärme. Die Auflösung zeigt durch Reagentien die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, von Schwefelsäure und von Phosphorsäure, letztere von der Modification, dafs sie mit Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag bildet.

Der bei stärkerer Erhitzung eingetrocknete Firnifs löst sich ebenfalls bei längerer Berührung in Wasser auf. Wenn die Erhitzung des Firnisses hinreichend stark gewesen war, so enthält die Auflösung keine Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern nur Phosphorsäure, als Metaphosphorsäure (ªPhosphorsäure von Ber-

zelius). Sie löst sich vollständig im Wasser auf, die Auflösung giebt mit Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag, der in Salpetersäure auflöslich ist, und auch durch Chlorbaryumauflösung wird in der sauren Auflösung eine dicke Fällung hervorgebracht, die aber in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser ganz auflöslich ist, und daher keine schwefelsaure Baryterde enthält. — Gewöhnlich indessen enthält die Auflösung des Firnisses geringe Spuren von Chlorwasserstoffsäure und von Schwefelsäure.

Die gereinigte destillirte Flüssigkeit hat im Aeufseren Aehnlichkeit mit dem schwefelsauren Schwefelchlorid. Auch gegen Wasser verhält sie sich diesem in sofern ähnlich, als sie, mit einer bedeutenden Menge desselben übergossen, am Boden wie schwere Oeltropfen liegen bleibt, die längere Zeit der Auflösung widerstehen. Sie löst sich indessen weit leichter, als das schwefelsaure Schwefelchlorid im Wasser auf, und bei gleichen Mengen von beiden gebraucht letzteres zur Auflösung in Wasser mehr Stunden, als die phosphorhaltige Flüssigkeit Viertelstunden.

Die wäfsrige Auflösung giebt mit Chlorbaryumauflösung einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde; aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt Ammoniak phosphorsaure Baryterde. — Salpetersaure Silberoxydauflösung bringt eine starke Fällung von Chlorsilber hervor, und die davon getrennte Auflösung giebt, mit Ammoniak gesättigt, einen starken gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd.

Aufser Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure konnte in der Auflösung Nichts gefunden werden. Nie zeigte sich bei der Untersuchung der Flüssigkeit, die zu sehr verschiedenen Zeiten bereitet worden war, eine Spur von phosphorichter Säure. Das Phosphorchlorür ist also vollständig in Phosphorchlorid

durch die Einwirkung der Schwefelsäure bei der Destillation verwandelt worden.

Es ist indessen nicht möglich, blofs aus dem Resultat der qualitativen Untersuchung einen Schlufs auf die Zusammensetzung der Verbindung zu machen. Diefs kann nur durch eine quantitative Analyse geschehen. Bei dieser wurde nur in der wäfsrigen Auflösung von gewogenen Mengen der Verbindung das Chlor und die Schwefelsäure auf die bekannte Weise bestimmt, nicht aber die Phosphorsäure, weil diese bei Gegenwart von Chlor und Schwefelsäure mit der gröfsten Genauigkeit nicht gefunden werden kann. Uebrigens würde die Bestimmung derselben, selbst wenn sie genau hätte stattfinden können, nicht dazu beigetragen haben, unter den verschiedenen Ansichten, welche man von der Zusammensetzung der Verbindung sich machen kann, die richtigere wählen zu können.

Da die Verbindung keinen bestimmten Kochpunkt hat, und sich bei jeder erneuten Destillation theilweise zersetzt, so liefs sich schon im Voraus bestimmen, dafs die Zusammensetzung zweier, zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Mengen sehr verschieden seyn müsse. Und in der That weichen hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung die Resultate der verschiedenen Analysen sehr von einander ab, stimmen indessen hinsichtlich der qualitativen Zusammensetzung mit einander überein.

I. 1,471 Grm. der Verbindung gaben 2,290 Grm. Chlorsilber und 2,335 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

38,41	Chlor
21,90	Schwefel
39,69	Phosphor und Sauerstoff
100,00.	

Die Verbindung kann nicht reines Schwefelchlorid, SCl^3, enthalten; denn 21,90 Th. Schwefel müfsten 144,52

Th. Chlor aufnehmen, um dieses zu bilden. Der Schwefel kann aber als schwefelsaures Schwefelchlorid, $SCl^3 + 5\ddot{S}$, in der Verbindung enthalten seyn, das bei der Rectification sich in seiner Zusammensetzung nicht verändert. Um diefs zu bilden, nehmen 21,90 Th. Schwefel 24,10 Th. Chlor und 27,22 Th. Sauerstoff auf. Der Rest des Chlors, oder 14,31 Th., mufste also in der Verbindung als Phosphorchlorid, PCl^5, enthalten seyn; es bedarf dazu 2,54 Th. Phosphor. Nach Abzug des schwefelsauren Schwefelchlorids und des Phosphorchlorids bleiben noch 9,93 Proc., welche aus Phosphorsäure bestehen, die mit dem Phosphorchlorid phosphorsaures Phosphorchlorid bildeten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist nach dieser Ansicht folgende:

21,90	Schwefel	Schwefelsaures Schwefelchlorid ($SCl^3 + 5\ddot{S}$)
24,10	Chlor	
27,22	Sauerstoff	
14,31	Chlor	Phosphorchlorid (PCl^5)
2,54	Phosphor	
4,36	Phosphor	Phosphorsäure
5,57	Sauerstoff	
100,00.		

Das relative Verhältnifs der Bestandtheile bei dieser Analyse ist indessen von der Art, dafs man sich die Zusammensetzung der Verbindung auf eine ganz andere Weise vorstellen kann.

38,41 Th. Chlor können mit 6,82 Th. Phosphor Phosphorchlorid, PCl^5, bilden. Dann müfste aller Schwefel in der Verbindung als Schwefelsäure, *schwefelsaures Phosphorchlorid* bildend, enthalten seyn. 21,90 Th. Schwefel entsprechen 54,57 Th. Schwefelsäure, und addirt man diese Menge zu der des Phosphorchlorids, so erhält man fast keinen Verlust. Die Zusammensetzung wäre nach dieser Ansicht:

38,41 Chlor	}	Phosphorchlorid
6,82 Phosphor		PCl^5
54,57 Schwefelsäure		
99,80.		

Die Zusammensetzung würde nach dieser Ansicht entfernt annähernd einer Verbindung von 1 At. Phosphorchlorid mit 6 At. Schwefelsäure ($PCl^5 + 6\ddot{S}$) entsprechen, welche berechnet folgende Zusammensetzung haben würde:

57,60 Schwefelsäure
42,40 Phosphorchlorid
100,00.

Fernere Analysen von anderen Mengen der Verbindung, zu einer anderen Zeit bereitet, oder bei verschiedenen Perioden der Destillation in gewechselten Vorlagen aufgefangen, mufsten entscheiden, ob diese Ansicht die richtige seyn kann.

II. 2,538 Grm. der Verbindung gaben 5,093 Grm. Chlorsilber, und 2,111 Grm. schwefelsaure Baryterde. Das entspricht folgender Zusammensetzung:

49,51 Chlor
11,47 Schwefel
39,02 Phosphor und Verlust
100,00.

Nach der ersteren, oben entwickelten Ansicht würde die Zusammensetzung der Verbindung folgende seyn:

11,47 Schwefel	}	Schwefelsaures
12,62 Chlor		Schwefelchlorid
14,25 Sauerstoff		($SCl^3 + 5\ddot{S}$)
36,89 Chlor	}	Phosphorchlorid
6,54 Phosphor		(PCl^5)
8,02 Phosphor	}	Phosphorsäure
10,21 Sauerstoff		
100,00.		

Nach der zweiten Ansicht hingegen wäre Folgendes die Zusammensetzung der Verbindung:

49,51	Chlor	Phosphorchlorid
8,78	Phosphor	PCl^5
28,57	Schwefelsäure	
13,14	Verlust	
100,00.		

Der Verlust indessen ist so bedeutend, wie es bei keiner Analyse stattfinden kann. Man kann indessen annehmen, daſs er bei dieser und den folgenden Analysen, nach der letzten Ansicht, aus Phosphorsäure bestanden habe, und daſs die Verbindung als *schwefelsaures* und *phosphorsaures Phosphorchlorid* betrachtet werden könne.

III. 2,483 Grm. der Verbindung gaben 5,929 Grm. Chlorsilber und 1,351 Grm. schwefelsaure Baryterde. Die Zusammensetzung dieser Menge der Verbindung ist also:

58,91	Chlor
7,51	Schwefel
33,58	Phosphor und Sauerstoff
100,00.	

Nach der ersten Ansicht ist die Zusammensetzung der Verbindung folgende:

7,51	Schwefel	Schwefelsaures
8,26	Chlor	Schwefelchlorid
9,33	Sauerstoff	$(SCl^3 + 5\ddot{S})$
50,65	Chlor	Phosphorchlorid
8,98	Phosphor	(PCl^5)
6,71	Phosphor	Phosphorsäure
8,56	Sauerstoff	
100,00.		

Die Zusammensetzung nach der zweiten Ansicht ist hingegen folgende:

58,91	Chlor	Phosphorchlorid
10,44	Phosphor	PCl^5
18,71	Schwefelsäure	
11,94	Verlust (Phosphorsäure)	
100,00.		

Um zu sehen, auf welche Weise die Zusammensetzung der Verbindung sich bei der Destillation verändert, wurde von einer Quantität der Verbindung, welche von der überschüssigen Schwefelsäure befreit worden war, während der Destillation die überdestillirte Flüssigkeit in vier verschiedenen Flaschen aufgefangen, und von dem Inhalte der zweiten und dritten Flasche der Untersuchung unterworfen.

IV. 2,255 Grm. der Verbindung aus der zweiten Flasche gaben 4,761 Grm. Chlorsilber und 1,935 Grm. schwefelsaure Baryterde, woraus folgende Zusammensetzung folgert:

52,09	Chlor
11,84	Schwefel
36,07	Phosphor und Sauerstoff
100,00.	

oder nach der einen Ansicht:

11,84	Schwefel	Schwefelsaures
13,03	Chlor	Schwefelchlorid
14,72	Sauerstoff	$(SCl^3 + 5\ddot{S})$
39,06	Chlor	Phosphorchlorid
6,93	Phosphor	(PCl^5)
6,34	Phosphor	Phosphorsäure
8,08	Sauerstoff	
100,00.		

Nach der andern Ansicht ist die Zusammensetzung:

52,09	Chlor	Phosphorchlorid
9,23	Phosphor	PCl^5
29,49	Schwefelsäure	
9,19	Verlust (Phosphorsäure)	
100,00.		

V. 2,821 Grm. aus dem Inhalte der dritten Flasche gaben bei der Untersuchung 5,873 Grm. Chlorsilber und 2,780 Grm. schwefelsaurer Baryterde, was folgender Zusammensetzung entspricht:

51,36	Chlor
13,59	Schwefel
35,05	Phosphor und Sauerstoff
100,00.	

Nach der einen Ansicht kann die Zusammensetzung folgende seyn:

13,59	Schwefel	Schwefelsaures
14,95	Chlor	Schwefelchlorid
16,89	Sauerstoff	$(SCl^3 + 5\dddot{S})$
36,41	Chlor	Phosphorchlorid
6,46	Phosphor	(PCl^5)
5,14	Phosphor	Phosphorsäure
6,56	Sauerstoff	
100,00.		

Nach der zweiten Ansicht ist die Zusammensetzung folgende:

51,36	Chlor	Phosphorchlorid
9,11	Phosphor	
33,85	Schwefelsäure	
5,68	Verlust (Phosphorsäure)	
100,00.		

Man sieht aus den beiden letzten Versuchen, dafs durch den Einflufs der Wärme bei der Destillation die

Verbindung auf die Weise zersetzt wird, daſs, während Phosphorsäure sich ausscheidet und in der Retorte als solche zurückbleibt, Phosphorchlorid oder phosphorsaures Phosphorchlorid sich früher verflüchtigt als schwefelsaures Schwefelchlorid oder als Schwefelsäure.

Betrachtet man diese Verbindung als schwefelsaures Schwefelchlorid, verbunden mit phosphorsaurem Phosphorchlorid, so muſs man annehmen, daſs in dieser letzteres sich allein durch die Erhitzung bei der Destillation nach und nach in Phosphorchlorid und in Phosphorsäure zersetzt, welche letztere nach der Abscheidung in der Retorte zurückbleibt. Da das schwefelsaure Schwefelchlorid durch wiederholte Destillationen nicht im Mindesten zerlegt wird, so muſs es unverändert bleiben; aber das relative Verhältniſs zwischen dem schwefelsauren Schwefelchlorid, dem Phosphorchlorid und der Phosphorsäure wird bei jeder Menge, die zu verschiedenen Zeiten destillirt worden ist, ein verschiedenes seyn.

Ich lasse es ungewiſs, ob man annehmen darf, daſs es ein bestimmtes Verhältniſs zwischen dem schwefelsauren Schwefelchlorid und dem phosphorsauren Phosphorchlorid geben könne, nur daſs ein solches schwer oder nicht darzustellen sey, weil durch Erhitzung das letztere zersetzt wird; oder ob es nicht natürlicher sey, anzunehmen, in der dargestellten Verbindung wären beide nur gemengt enthalten, und wären gleichzeitig entstanden, als die Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Phosphorchlorür der Destillation unterworfen wurde.

Für die erstere Meinung spricht der Umstand, daſs es allerdings Verbindungen ähnlicher Art nach bestimmten Verhältnissen giebt, wie ich dieſs sogleich weiter unten bei der Darstellung der Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem selenichtsauren Selenchlorid zeigen werde. Nimmt man aber an, daſs in der Verbindung beide Bestandtheile nur gemengt sind, so wider-

spricht dieser Ansicht nicht der Umstand, dafs durch wiederholte Destillationen das schwefelsaure Schwefelchlorid daraus nicht endlich isolirt dargestellt werden könne. Es ist diefs ebenfalls bei andern Mengungen zweier Flüssigkeiten, wie bei Alkohol und Wasser, nicht der Fall. Der Kochpunkt kann ferner durch fortwährende Zersetzung des phosphorsauren Phosphorchlorids nie ein beständiger seyn.

Ich habe oben angeführt, dafs man die Verbindung auch noch betrachten könne als ein schwefelsaures Phosphorchlorid, gemengt oder verbunden mit phosphorsaurem Phosphorchlorid. Durch eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure in der wäfsrigen Auflösung der Verbindung würde, wie man leicht einsieht, sich nicht entscheiden lassen, welche von den Ansichten, diese eben erwähnte oder die kurz zuvor entwickelte, die richtige sey; denn es ist klar, dafs in beiden Fällen der Phosphorgehalt der nämliche seyn würde. Zieht man diese Ansicht vor, so müfste man annehmen, dafs bei der Wärme während der Destillation das phosphorsaure Phosphorchlorid in flüchtiges Phosphorchlorid und in Phosphorsäure sich zersetze, und dafs endlich diese Zersetzung durch wiederholte Destillationen vollständig seyn könne, wie diefs das Resultat der ersten Analyse beweist, bei welcher, wenn die Zusammensetzung nach dieser Ansicht berechnet wird, keine Phosphorsäure gefunden wurde. Ich halte indessen die früher erwähnte Ansicht, nach welcher die Verbindung aus schwefelsaurem Schwefelchlorid, verbunden mit phosphorsaurem Phosphorchlorid, besteht, für die mehr wahrscheinliche, weil die weiter unten beschriebene Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem selenichtsauren Selenchlorid damit übereinstimmt.

Die Entstehung dieser Verbindung aus der Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Phosphorchlorür, durch Destillation derselben, beruht auf Bildung von

Phosphorsäure aus dem Phosphor des Phosphorchlorürs vermittelst eines Theils der Schwefelsäure, die dadurch in schweflichte Säure verwandelt wird, welche bei der Destillation entweicht, und sehr deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Zugleich vermehrt sich dadurch die Menge des Chlors gegen die des nicht oxydirten Phosphors, dafs nicht allein Phosphorchlorid, sondern auch Schwefelchlorid gebildet wird, welches letztere sich mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Schwefelchlorid verbindet.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Selenchlorid. Darstellung der Verbindung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit dem selenichtsauren Selenchlorid.

Das Selenchlorid, $SeCl^2$, scheint in der Kälte wenig oder gar nicht von den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure zu absorbiren, denn diese setzt sich im Glase, welches das Selenchlorid enthält, nur an die Stellen an, die vorzüglich erkältet werden. Wird indessen das Glas, das beide Substanzen enthält, luftdicht verschlossen in ein erwärmtes Zimmer gebracht, so vereinigen beide sich sehr langsam zu einem sehr dicken, schwach grünlichgelb gefärbten Syrup, ohne dafs dabei schweflichte Säure oder Chlor entwickelt wird. Enthielt das Glas zu viel Schwefelsäure, so bleibt ein Theil derselben als krystallinische Massen zurück, und wird auch durch längere Digestion nicht vom Syrup aufgelöst.

Wird dieser Syrup der Destillation unterworfen, so destillirt bei geringer Hitze zuerst die überschüssige wasserfreie Schwefelsäure ab, und setzt sich krystallinisch in der erkälteten Vorlage ab. Der Inhalt der Retorte fängt an zu schäumen, und beim Erkalten erstarrt er zu einer weifsen krystallinischen Masse. Ist von dieser alle überschüssige Schwefelsäure abdestillirt worden, so schmilzt sie erhitzt zu einer hellbräunlichen Flüssigkeit,

und verwandelt sich in einen Dampf, der in der Farbe dem der salpetrichten Säure ähnelt, nur ist er nicht so intensiv wie dieser gefärbt. Dieser Dampf verwandelt sich gewöhnlich schon im Halse der Retorte, wenn dieser nicht zu kurz ist, in einen weifsen, sehr zähen Syrup, und darauf in eine feste, weifse, wachsähnliche Masse. Während dieser Destillation entwickelt sich ein Geruch nach Chlor; ein Geruch nach schweflichter Säure kann nicht wahrgenommen werden. Um die destillirte Masse vom anhängenden Chlor zu befreien, ist es nöthig, dieselbe mehrere Male von Neuem einer Destillation zu unterwerfen.

Die erhaltene Substanz zersetzt sich durch wiederholte Destillationen nicht, daher hat sie auch einen beständigen Kochpunkt; derselbe ist, wenn sie von überschüssiger Schwefelsäure, so wie vom anhängenden Chlor befreit worden ist, 187° C. Die Destillation kann bis zur gänzlichen Verflüchtigung der Verbindung fortgesetzt werden.

Die erhaltene Verbindung zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, zerfliefst und riecht nach Chlorwasserstoff. Sie löst sich vollständig im Wasser auf, um so vollständiger, je reiner sie ist; gewöhnlich indessen ist die Auflösung schwach röthlich gefärbt durch etwas reducirtes suspendirtes Selen. Bei der Behandlung mit Wasser bleibt sie nicht, wie die früher beschriebenen Verbindungen, als schwere Oeltropfen lange ungelöst auf dem Boden der Flüssigkeit, sondern löst sich wie andere im Wasser auflösliche Körper auf. Die Auflösung giebt mit Chlorbaryumauflösung einen starken Niederschlag, der unauflöslich in verdünnten Säuren ist, und nur aus schwefelsaurer Baryterde besteht. Bei genauer Untersuchung zeigte er sich rein von selensaurer Baryterde. Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung geleitet, erzeugt darin einen rein gelben Niederschlag von Schwefelselen, wodurch sich die Gegenwart der selenichten Säure in der Auflösung erweist. Salpetersaure Sil-

beroxydauflösung giebt in der Auflösung der Verbindung eine Fällung von Chlorsilber, das indessen gewöhnlich gemengt mit selenichtsaurem Silberoxyd niedergeschlagen wird, von welchem es nur durch heifse Salpetersäure getrennt werden kann.

Die Reagentien zeigen also in der Auflösung der Verbindung die Gegenwart von Schwefelsäure, von selenichter Säure und von Chlorwasserstoffsäure. Indessen nur quantitative Analysen konnten über die wahre Zusammensetzung der Substanz einen richtigen Aufschlufs geben.

I. 2,302 Grm. der Verbindung gaben, in Wasser aufgelöst, vermittelst Chlorbaryumauflösung 2,182 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Da die Auflösung etwas suspendirtes Selen enthielt, das nicht abfiltrirt wurde, so war die schwefelsaure Baryterde etwas röthlich gefärbt, aber durch's Glühen verflüchtigte sich diese geringe Menge von Selen vollständig und sie blieb weifs zurück.

2,122 Grm. der Verbindung von derselben Bereitung, in Wasser aufgelöst, das stark mit Salpetersäure versetzt war, wurden vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt. Es war nöthig, so wie der Niederschlag sich gesenkt hatte, die Flüssigkeit, aus welcher sich, durch längeres Stehen, selenichtsaures Silberoxyd krystallinisch abzsetzte, abzugiefsen, und ihn mit Salpetersäure heifs zu digeriren, um dadurch das gefällte selenichtsaure Silberoxyd aufzulösen. Diefs wurde so oft wiederholt, bis in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart von Silberoxyd nicht mehr sich kund that. Das erhaltene Chlorsilber wog 3,242 Grm.

II. 2,189 Grm. der Verbindung von einer anderen Bereitung, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 2,016 Grm. schwefelsaurer Baryterde. — 0,719 Grm. von derselben Bereitung erzeugten 1,052 Grm. Chlorsilber.

III. 0,824 Grm. der Substanz gaben 1,359 Grm.

Chlorsilber, und 2,323 Grm. von derselben Bereitung 2,121 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

Da es nothwendig war, um eine richtige Ansicht von der Zusammensetzung der Verbindung zu erhalten, die Quantität des Selens zu bestimmen, so wurde bei letzterer Analyse der 2,323 Grm. der Verbindung, nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde und Entfernung der überschüssig zugesetzten Baryterde vermittelst Schwefelsäure aus der Flüssigkeit, das Selen vermittelst schweflichtsauren Ammoniaks mit allen nöthigen Vorsichtsmafsregeln gefällt. Die Menge desselben betrug 0,587 Grm.

Das Resultat der verschiedenen Analysen war daher folgendes:

	I.	II.	III.
Schwefel	13,08	12,71	12,60
Chlor	37,69	36,10	40,67
Selen	—	—	25,27
Sauerstoff (als Verlust) (Selen + Sauerstoff)	49,23	51,19	21,46
	100,00	100,00	100,00.

Dafs die Resultate der verschiedenen Analysen mehr von einander abweichen, als diefs sonst der Fall seyn darf, hat seinen Grund in mehreren Ursachen. Die bei der dritten Analyse angewandte Substanz war nicht so oft durch Destillation gereinigt worden, als die, die zu den andern beiden Analysen verbraucht worden waren, daher der gröfsere Chlorgehalt. Wegen der so grofsen Schwerlöslichkeit des selenichtsauren Silberoxyds in Salpetersäure ist es überhaupt schwer, den Chlorgehalt mit grofser Genauigkeit zu bestimmen; denn durch das lange Digeriren des Chlorsilbers mit heifser Salpetersäure mufs immer eine sehr geringe Menge von demselben aufgelöst werden. Nimmt man indessen vom Chlorgehalt der drei Analysen das Mittel, so erhält man 38,15 Proc., was der Wahrheit offenbar näher seyn mufs. Bei den wie-

derholten Destillationen des Körpers ist es ferner schwer zu vermeiden, dafs er nicht Feuchtigkeit anzieht. Das Selen wird nur mit grofsen Schwierigkeiten vollständig gefällt, und es ist oft nicht zu vermeiden, dafs eine geringe Menge davon durch schweflichtsaures Ammoniak ungefällt bleibt.

Nimmt man den Schwefel als schwefelsaures Schwefelchlorid, $\ddot{S}Cl^3 + 5\dddot{S}$, in der Verbindung an, so nehmen 13,08 Th. davon 14,39 Th. Chlor und 16,26 Th. Sauerstoff auf. Der Rest des Chlors, 23,30 Th., verbindet sich mit 13,01 Selen zu Selenchlorid, $SeCl^2$. Diefs ist indessen ziemlich genau die Hälfte von dem gefundenen Selengehalt; die Hälfte des Selens ist also in der Verbindung mit Sauerstoff verbunden als selenichte Säure enthalten.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel: $2(SCl^3 + 5\dddot{S}) + 5(SeCl^2 + \ddot{S}e)$, so erhält man folgendes Resultat:

Schwefel	13,09
Chlor	38,40
Selen	26,82
Sauerstoff	21,69
	100,00

was mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Die Entstehung dieser Verbindung aus der Auflösung der wasserfreien Schwefelsäure im Selenchlorid beruht darauf, dafs selenichte Säure auf Kosten von Schwefelsäure aus dem Selenchlorid gebildet wird, wodurch Schwefelchlorid entsteht, und Chlor und schweflichte Säure entweichen. Bei Einwirkung von 16 Atomen wasserfreier Schwefelsäure auf 10 Atomen Selenchlorid bilden sich 2 At. schwefelsaures Schwefelchlorid, $SCl^3 + 5\dddot{S}$, und 5 Atome selenichtsaures Selenchlorid, $SeCl^2 + \ddot{S}e$, während 4 Doppel-Atome Chlor und 4 Atome schwef-

lichter Säure entweichen. Diese könnten sich nun freilich vollständig in Schwefelsäure und in Schwefelchlorid zersetzen; diese Zersetzung findet aber nicht statt, da das Chlor sich sehr deutlich und stark bei jeder Destillation wahrnehmen läfst. Uebrigens wirken gasförmige schweflichte Säure und Chlorgas im trocknen Zustande auch bei erhöhter Temperatur nicht auf einander ein. Die schweflichte Säure kann durch die gleichzeitige Entwicklung des Chlors nicht durch den Geruch entdeckt werden, wohl aber dadurch, dafs sich oft die Verbindung in Wasser mit röthlicher Farbe auflöst, welche von etwas Selen herrührt, das durch die schweflichte Säure aus der Auflösung des selenichtsauren Selenchlorids reducirt wurde.

Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Zinnchlorid. Darstellung der Verbindung von schwefelsaurem Schwefelchlorid mit Zinnoxyd-Zinnchlorid.

Zinnchlorid, $Sn Cl^2$, absorbirt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, und erstarrt damit zu einer krystallinischen, klaren, wasserhellen Masse. Nur dann, wenn sich alles flüssige Zinnchlorid zu dieser festen Masse verdichtet hat, setzt sich die wasserfreie Schwefelsäure an andere stärker erkältete Theile der Vorlage ab. Bei der Verdichtung der Schwefelsäure findet keine Entwicklung von schweflichter Säure statt. Die Masse löst sich klar, wie Zinnchlorid, in Wasser auf, nur wird die Auflösung durch mehr hinzugefügtes Wasser milchicht.

Wird diese krystallinische Masse einer Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich aus ihr ein dicker, zäher, weifser Syrup, welcher zu einer spröden, weifsen und klaren Masse erhärtet. Es sublimirt ferner eine mehlartige Masse, die sich an die oberen Wände des Retortenhalses und der Vorlage ansetzt. In der Retorte bleibt eine sehr bedeutende Menge eines unzerschmolzenen

nen Rückstandes, der an Masse bei weitem mehr beträgt, als das Destillat. Durch längeres Erhitzen wird derselbe gelblich, doch nimmt er nach dem Erkalten seine frühere weifse Farbe wieder an.

Die feste, überdestillirte Masse giebt mit Wasser keine klare, sondern eine sehr trübe Auflösung, aus welcher sich ein starker flockiger Niederschlag absetzt. In diesem Niederschlage kann man deutlich schwere Oeltropfen wahrnehmen, die, wie diefs bei der Behandlung des schwefelsauren Schwefelchlorids mit Wasser der Fall ist, lange der Auflösung widerstehen, und sich nur langsam auflösen. Durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst von Salpetersäure verschwindet der flockige Niederschlag vollkommen.

Die klare Auflösung giebt mit Chlorbaryumauflösung einen starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Wird durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet, so entsteht eine starke Fällung von gelbem Schwefelzinn, das dem Zinnoxyde entsprechend zusammengesetzt ist. Die durch Salpetersäure geklärte Auflösung giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Reagentien zeigen also in der Auflösung der destillirten Masse die Gegenwart der Schwefelsäure, des Zinnoxyds und der Chlorwasserstoffsäure.

0,878 Grm. der destillirten Masse wurden mit Wasser behandelt, die trübe Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure geklärt und darauf Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet. Das erhaltene gelbe Schwefelzinn wurde durch's Rösten vollkommen in Zinnoxyd verwandelt. Es wog 0,280 Grm. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde von jeder Spur von Schwefelwasserstoffgas vermittelst schwefelsaurer Kupferoxydauflösung befreit, und darauf durch salpetersaure Silberoxydauflösung 1,2085 Grm. Chlorsilber erhalten.

0,310 Grm. von derselben Masse in Wasser aufge-

löst, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden war, gaben 0,386 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

Die Resultate der Analyse waren hiernach folgende:

Schwefel	17,18
Chlor	33,96
Zinn	25,07
Sauerstoff (als Verlust)	23,79
	100,00.

Nimmt man den Schwefel in der Verbindung als schwefelsaures Schwefelchlorid, $S\text{Cl}^3 + 5\dddot{S}$, enthalten an, so würden 17,18 Th. Schwefel 57,44 Th. davon entsprechen, die 18,90 Th. Chlor enthalten. Der Rest des Chlors oder 15,06 Th. bilden mit 12,51 Th. Zinn Zinnchlorid, $Sn\,\text{Cl}^2$. Diese Menge ist ziemlich genau die Hälfte der gefundenen Menge des Zinns. 12,52 Th. Zinn nehmen, um Zinnoxyd zu bilden, 3,40 Th. Sauerstoff an.

Nach dieser Ansicht hat die Analyse folgende Zusammensetzung gegeben:

17,18	Schwefel	schwefelsaures
18,90	Chlor	Schwefelchlorid
21,36	Sauerstoff	$(S\text{Cl}^3 + 5\dddot{S})$
15,06	Chlor	Zinnchlorid
12,51	Zinn	$(Sn\,\text{Cl}^2)$
12,52	Zinn	Zinnoxyd
3,40	Sauerstoff	$(\ddot{Sn})$
100,93.		

Man sieht hieraus, dafs die Verbindung des Zinnchlorids mit dem Zinnoxyd ganz analog der Verbindung des Selenchlorids mit der selenichten Säure zusammengesetzt ist. Beide enthalten 1 Atom Chlorid gegen 1 At. des Oxyds oder der Säure. Die Menge indessen des

Zinnoxyd-Zinnchlorids steht nicht in einem sehr wahrscheinlichen Verhältnisse zu der des schwefelsauren Schwefelchlorids. In der analysirten Verbindung sind 6 Atome des ersteren mit 5 Atomen des letzteren verbunden. Berechnet man die Zusammensetzung der Verbindung nach der Formel $5(S\,Cl^3 + 5\ddot{S}) + 6(Sn\,Cl^2 + \ddot{S}n)$, so erhält man folgende Resultate:

Schwefel	17,00
Chlor	33,66
Zinn	24,50
Sauerstoff	24,84
	100,00

was gut mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt. Die Substanz scheint indessen nicht immer das so eben angeführte Verhältnifs ihrer Bestandtheile zu enthalten. Bei verschiedenen Bereitungen erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, und bei einer und derselben Bereitung sind die Verbindungen, die früher oder später sich verflüchtigen, verschieden zusammengesetzt. Doch scheinen diese Verbindungen nur hinsichtlich ihres Verhältnisses zwischen dem schwefelsauren Schwefelchlorid und dem Zinnoxyd-Zinnchlorid verschieden zusammengesetzt zu seyn. Je mehr in der Verbindung schwefelsaures Schwefelchlorid enthalten ist, desto mehr schwere Oeltropfen setzt sie bei der Behandlung mit Wasser ab, desto weniger trübe ist indessen auch die Auflösung, und diese ist oft ganz klar, wenn eine hinreichende Menge vom ersteren vorhanden ist. Das später kommende Sublimat löst sich im Wasser unter Absonderung eines starken Niederschlages, und unter geringerer Absonderung von Oeltropfen auf, welche letztere bisweilen ganz fehlen. — Ich erhielt eine an schwefelsaurem Schwefelchlorid reichere Verbindung, als ich in einen anderen Theil der krystallisirten Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Zinnchlorid ferner noch

Dämpfe der wasserfreien Säure leitete, und bei der nachherigen Destillation erst den Ueberschufs der Schwefelsäure durch eine lange anhaltende, sehr gelinde Erwärmung trennte. Aber auch bei den Destillationen unter diesen Verhältnissen blieb, wie immer, ein sehr bedeutender, nicht flüchtiger Rückstand in der Retorte zurück.

Dieser Rückstand ist unter allen Umständen weit gröfser an Masse, als das Destillat, wie diefs schon oben bemerkt wurde. Er enthält vorzüglich Schwefelsäure und Zinnoxyd, gewöhnlich indessen auch etwas Chlor, doch gar nichts davon, wenn die Erhitzung lange genug gedauert hat. Die Erzeugung der grofsen Menge von Zinnoxyd rührt von gleichzeitiger Erzeugung von Schwefelchlorid her, das durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Zinnchlorid gebildet wird.

Unstreitig würden sich noch mehrere ähnliche Verbindungen des schwefelsauren Schwefelchlorids erzeugen, wenn man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf flüchtige Chlormetalle würde einwirken lassen. Ich habe mich indessen mit der Darstellung der beschriebenen begnügt, weil die Untersuchung und Bereitung derselben mit bei weitem mehr Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten verknüpft ist, als man es vielleicht durch Lesung dieser Abhandlung vermuthen sollte.

Es ist bemerkenswerth, dafs die wasserfreie Schwefelsäure eine Neigung hat, sich sowohl mit Chloriden zu verbinden, deren entsprechende Oxyde starke Säuren sind, als auch mit Chlormetallen von ganz entgegengesetzter Art, deren entsprechende Oxyde nämlich die stärksten Basen ausmachen, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium u. s. w. [1]). Chlorverbindungen, deren entsprechende Oxyde weder zu den stärksten Säuren, noch zu den stärksten Basen gehören, scheinen sich

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII S. 117.

nicht mit wasserfreier Schwefelsäure zu verbinden. Ich habe hierüber einige wenige Versuche angestellt, deren Resultate ich hier in der Kürze anführen will.

Chloraluminium absorbirt nichts von den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure, sondern die Säure legt sich auf das Chlormetall, oder setzt sich an andere mehr erkaltete Stellen der Vorlage an. Wird die Mengung von Chloraluminium und wasserfreier Säure destillirt, so sublimirt wasserfreie Schwefelsäure, es entwickelt sich zuerst ein Chlorgeruch, darauf ein Geruch nach schweflichter Säure, und als Rückstand bleibt schwefelsaure Thonerde.

Quecksilberchlorid, im fein gepulverten Zustande angewendet, absorbirt ebenfalls nichts von den Dämpfen der wasserfreien Säure. Dagegen verwandelt sich gepulvertes *Quecksilberchlorür* durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in eine durchscheinende Masse, auf eine ähnliche Weise, wie diefs bei den alkalischen Chlormetallen der Fall ist. *Chlorsilber* hingegen, das dem Quecksilberchlorür in mancher Hinsicht sehr ähnlich ist, verhält sich nicht auf eine ähnliche Weise, und absorbirt nichts von der wasserfreien Schwefelsäure.

Die Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit den alkalischen Chlormetallen haben Analogie mit der von Peligot dargestellten Verbindung der Chromsäure mit dem Chlorkalium, welche nach ihm aus 1 Atom Chlorkalium, verbunden mit 2 At. Chromsäure, $K\,Cl+2\dddot{C}r$, besteht. Denn die Chromsäure hat nicht nur eine der Schwefelsäure analoge Zusammensetzung, sondern auch mehrere ihr ähnliche Eigenschaften, ist auch in mehreren Verbindungen mit der Schwefelsäure isomorph. Während indessen die Verbindungen der Schwefelsäure mit den alkalischen Chlormetallen durch die geringste Menge von Feuchtigkeit zersetzt werden, kann das chromsaure Chlorkalium krystallisirt erhalten und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden.

Es ist auffallend, dafs die wasserfreie Schwefelsäure sich mit dem Schwefelchloride in einem ganz anderen Verhältnisse verbindet, als diefs der Fall bei den Verbindungen ist, welche die der Schwefelsäure analog zusammengesetzten Säuren, die Chromsäure, die Molybdänsäure und die Wolframsäure, mit den ihnen entsprechenden Chloriden bilden. Bei diesen ist 1 Atom des Chlorids mit 2 Atomen der Säure vereinigt, während beim schwefelsauren Schwefelchlorid 5 Atome der Säure mit 1 Atom des Chlorids verbunden sind.

Herr Dr. Walter[1]) hat über die Zusammensetzung des chromsauren Chromchlorids eine sinnreiche Ansicht geäufsert. Er betrachtet dasselbe als eine Art Chromsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom Chlor vertreten wird, und in der That ist $\text{Cr}\,\text{Cl}^3 + 2\dddot{\text{Cr}} = \ddot{\text{Cr}} + \text{Cl}$. Wenn diese Ansicht auch auf die Zusammensetzung des molybdänsauren Molybdänchlorids und des wolframsauren Wolframchlorids ausgedehnt werden kann, so kann sie auf die des schwefelsauren Schwefelchlorids nicht auf eine ähnliche Art angewandt werden, oder man müfste dasselbe für eine analoge Verbindung halten, in welcher noch Schwefelsäure enthalten ist, oder für $(\ddot{\text{S}} + \text{Cl}) + \dddot{\text{S}}$.

Es wäre möglich, dafs ein schwefelsaures Schwefelchlorid von einer der erwähnten Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung $(\text{S}\,\text{Cl}^3 + 2\dddot{\text{S}})$ sich unter gewissen Umständen bilden würde, wenn es der Einwirkung einer erhöhten Temperatur würde widerstehen können. Nehmen wir im schwefelsauren Chlorkalium oder Chlornatrium, welche in ihrer Reinheit nicht dargestellt, also auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht untersucht werden können, eine ähnliche Zusammensetzung wie im chromsauren Chlorkalium an, so wäre es möglich, dafs diese Verbindung sich in ein solches schwefelsaures Schwefelchlorid $(\text{S}\,\text{Cl}^3 + 2\dddot{\text{S}})$ und in schwefelsaures Kali zer-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 154.

legen könne, denn $3(K\mathrm{Cl}+2\dddot{S})=3\dot{K}\dddot{S}+(S\mathrm{Cl}^3+2\dddot{S})$. Da aber bei der Zersetzung des schwefelsauren Chlorkaliums sich nur Chlor und schweflichte Säure bildet, so ist vielleicht das schwefelsaure Schwefelchlorid in diese Substanzen durch die erhöhte Temperatur zerlegt worden. Eben so bildet sich aus dem chromsauren Chlorkalium durch erhöhte Temperatur nicht chromsaures Chromchlorid ($Cr\,\mathrm{Cl}^3+2\dddot{C}r$), weil auch dieses einer erhöhten Temperatur ohne Zersetzung nicht widerstehen kann.

Löst man Schwefel in so viel *Brom* auf, dafs die Auflösung noch fast eben so flüssig wie Brom bleibt, und leitet in diesen Bromschwefel die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, so werden sie von demselben in sehr grofser Menge aufgenommen, ohne dafs er sich in seinem äufseren Ansehen verändert. Wird diese Auflösung der Destillation unterworfen, so bildet sich kein dem schwefelsauren Schwefelchlorid analoges Product; auch entwickelt sich hierbei keine schweflichte Säure. Die Destillate, zu verschiedenen Zeiten aufgefangen, sind immer von verschiedener Zusammensetzung. Das zuerst übergehende Destillat raucht, ist von rothbrauner Farbe, löst sich leicht im Wasser auf, und färbt dasselbe durch freies Brom gelb; in der Auflösung wird durch Chlorbaryumauflösung schwefelsaure Baryterde und durch salpetersaure Silberoxydauflösung Bromsilber gefällt. Das später übergehende Destillat, ebenfalls von rothbrauner Farbe, widersteht sehr lange der Einwirkung des Wassers; endlich indessen erfolgt eine Auflösung mit Hinterlassung einer grofsen Menge von Schwefel. Diese Auflösung enthält kein freies Brom; wohl aber, wie die der ersten Destillate, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. — In der Retorte bleibt Schwefel zurück.

VIII. *Harnstoff im Blute Cholerakranker;* *von R. F. Marchand.*

Wittstock und Herrman haben bei ihren Untersuchungen des Blutes und der durch Stuhlgang und Erbrechen ausgeleerten Flüssigkeiten der Cholerakranken keinen Harnstoff entdecken können. Mit einer ausführlichen Untersuchung über ähnliche Gegenstände beschäftigt, benutzte ich die Gelegenheit, welche die im Sommer 1837 zu Berlin herrschende Cholera darbot, und untersuchte, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. M. Nagel, welcher in einem hiesigen Choleralazarethe beschäftigt war, das Blut Kranker, die seit drei Tagen keinen Urin gelassen hatten. Die Untersuchung wurde fast auf dieselbe Weise geleitet, wie sie Mitscherlich, Tiedemann und Gmelin bei einer ähnlichen Gelegenheit angestellt haben (Annal. Bd. XXXI.). Nur mit der gröfsten Mühe konnten Spuren von salpetersaurem Harnstoff erhalten werden, die jedoch die Anwesenheit des Harnstoffs unzweifelhaft bewiesen. Das gröfste Hindernifs bei diesen Untersuchungen bietet das Eiweifs dar, welches beim Gerinnen den Harnstoff gröfstentheils einschliefst und mit niederreifst. Wenn man dasselbe durch Chlor fällen dürfte, wodurch es in leichten und losen Flocken niedergeschlagen wird, so würde man ohne Zweifel sehr viel leichter zum Ziele gelangen; indefs wird eine Auflösung von Harnstoff durch Hindurchleiten des Chlors in Stickgas, Chlorammonium und kohlensaures Ammoniak zersetzt.

IX. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Oligoklas; von* Robert Hagen.

Wir besitzen vom Oligoklas, von Berzelius Natronspodumen genannt, schon zwei Analysen, die von Berzelius [1]) und Laurent [2]) angestellt sind, und welche beide ziemlich gut übereinstimmen. Die eine Analyse wurde mit einem Oligoklas von Danwikstull bei Stockholm, welcher einen Gemengtheil im Granit bildet, die andere mit einem Oligoklas von Arriège in Frankreich angestellt; hiernach besteht der Oligoklas aus:

von Stockholm

Natron	8,11	Sauerstoff	= 2,07	=1
Kali	1,20	-	= 0,20	
Kalkerde	2,05	-	= 0,57	
Talkerde	0,65	-	= 0,25	
Thonerde	23,95	-	=11,18	=3,6
Eisenoxyd	0,50	-	= 0,15	
Kieselerde	63,70	-	=33,09	=10

von Arriège.

Natron	8,9	Sauerstoff	= 2,2	=1
Kalkerde	3,0	-	= 0,8	
Talkerde	0,2			
Thonerde	24,6	-	=11,5	=4
Eisenoxyd	0,1			
Kieselerde	62,6	-	=32,5	=11.

1) Berzelius's Jahresbericht, 4ter Jahrgang, deutsche Uebersetzung, S. 148.

2) *Annales de chimie et de phys.* LIX, *p.* 108.

Berzelius leitet aus seiner Analyse die Formel ab:

$$\dot{Na}\,\dddot{Si}+\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2,$$

Laurent die Formel:

$$3\dot{Na}\,\dddot{Si}+4\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2,$$

welche letztere zwar genauer dem Resultate der Analyse entspricht, aber weniger einfach als die von Berzelius aufgestellte Formel, und daher weniger wahrscheinlich ist.

Wenn Berzelius die Abweichung der gefundenen und der nach der Formel berechneten Zusammensetzung dem Mangel an Reinheit der untersuchten Stücke zuschreibt, so schien es von Interesse, die Analyse mit einer krystallisirten Abänderung zu wiederholen, da Berzelius nur derbe Stücke untersucht hat. Hr. Prof. G. Rose hatte deshalb die Güte, mir einen krystallisirten Oligoklas von Arendal mitzutheilen, den mir Hr. Prof. H. Rose in seinem Laboratorium zu analysiren verstattete.

Die Analyse wurde auf doppelte Art angestellt. Ein Mal wurde das Mineral mit dem Dreifachen seines Gewichtes an trocknem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse mit Salzsäure behandelt, und die Kieselerde, Thonerde, Kalkerde und Talkerde auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Thonerde wurde nochmals aufgelöst und die kleine Quantität von Kieselerde, Kalkerde und Talkerde, die in ihr enthalten, bestimmt.

Das andere Mal wurde das Mineral, der Bestimmung des Kalis und Natrons wegen, mit Flufssäure behandelt. Das sorgfältig geschlämmte Steinpulver wurde in einer Platinschaale mit frisch bereiteter rauchender Flufssäure übergossen, nach längerer Zeit Schwefelsäure hinzugesetzt, das Ganze zur Trockne abgedampft und schwach geglüht. Die geglühte Masse wurde mit Salzsäure befeuchtet, dann in Wasser aufgelöst und filtrirt, wobei eine geringe Quantität unaufgeschlossenen Minerals zu-

rückblieb. Aus der erhaltenen Auflösung wurde die Thonerde durch Ammoniak und die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt.

Die von der Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die noch Talkerde, Kali und Natron enthielt, wurde zur Trockne abgedampft, dann Schwefelsäure hinzugesetzt, eingetrocknet, und, um neutrale schwefelsaure Salze zu erhalten, wurde das Ganze in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak erhitzt.

Die neutralen schwefelsauren Salze wurden auf die gewöhnliche Weise vermittelst essigsaurer Baryterde in kohlensaure Salze umgewandelt, aus denen die kohlensauren Alkalien durch kochendes Wasser ausgezogen und als Chlormetalle bestimmt wurden. Diese Chlormetalle wurden in sehr wenig Wasser gelöst, die Auflösung mit Platinchlorid versetzt, darauf vorsichtig bis fast zur Trockniſs abgedampft, dann starker Alkohol hinzugefügt und das erhaltene Kaliumplatinchlorid ebenfalls mit starkem Alkohol ausgesüſst und bestimmt.

Die Talkerde wurde von der Baryterde mittelst Schwefelsäure geschieden und als schwefelsaure Talkerde bestimmt.

Das Resultat der Analyse, welches ziemlich genau mit dem von Berzelius übereinstimmt, war folgendes:

Natron	9,37	Sauerstoff =	2,3	} = 1
Kali	2,19	- =	0,3	
Kalkerde	2,44	- =	0,6	
Talkerde	0,77	- =	0,2	
Thonerde	23,09	- =	10,7	= 3
Kieselerde	63,51	- =	32,9	= 9,6
	101,37.			

Die Zusammensetzung des Oligoklas, nach der Formel $\dot{N}a\,\dddot{S}i + \dddot{A}l\,\dddot{S}i^2$ berechnet, würde folgende seyn:

Kieselerde	=62,64
Thonerde	=23,23
Natron	=14,13
	100,00.

X. *Noch ein Wort über elektrische Vertheilung, und die sehr merkwürdige Erscheinung einer durch Repulsivkraft frei thätigen Elektricität ohne Propagations-Vermögen;* *von C. H. Pfaff in Kiel.*

Ich hatte einen Aufsatz des Dr. Fr. Mohr in Coblenz in diesen Annalen (Bd. XXXVI S. 221) ganz übersehen, in welchem dieser Physiker sich bemüht hat, durch eine zahlreiche Menge von Versuchen eine früher von mir in einem in Schweigger's Journal eingerückten Aufsatze aufgestellte Behauptung zu widerlegen. Ich freue mich dieses Zufalls, da eine sehr gründliche Zusammenstellung und Prüfung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Versuche durch eigene, sehr zweckmäſsig angestellte Versuche, von Hrn. P. Rieſs im 2ten Bande des Repertoriums der Physik, Berlin 1838, S. 30, für mich die Veranlassung geworden ist, selbst diesen Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen, und dadurch ein Einverständniſs unter den Physikern, wenigstens über den experimentellen Theil der Sache, herbeizuführen, wenngleich in theoretischer Hinsicht dadurch ein höchst interessantes Problem herbeigeführt wird, das vor der Hand noch unerledigt bleibt. Eine frühere Antwort auf Mohr's Aufsatz würde die Sache nicht gefördert haben.

Wenn Dr. Mohr, indem er *mit mir* die Darstellung des Vertheilungs-Phänomens durch Biot, als der Erfahrung geradezu widersprechend, und, wie er sich

ausdrückt, am Pulte ersonnen, nachgewiesen hat, jene Darstellungsart, nach welcher ein, unter dem Einflusse der Vertheilung befindlicher cylindrischer Leiter sich in zwei ziemlich gleiche Hälften theilen soll, an deren einen, von dem vertheilenden Einflusse abgewandten Hälfte, an leinenen Fäden hängende Hollundermarkkügelchen mit der, der vertheilenden Elektricität *gleichnamigen*, und gleiche Kügelchen an der andern, dem vertheilenden Einflusse zugewandten Hälfte hängend, auf gleiche Weise mit einer der vertheilenden ungleichnamigen Elektricität *divergiren* sollen, so zwar, dafs in der Mitte des cylindrischen Leiters sich eine Indifferenzzone befinde, von welcher ausgegangen die Pendel von Hollundermark mit ihren ungleichnamigen entgegengesetzten Elektricitäten um so stärker divergiren sollen, je entfernter sie von der Mitte, je näher sie den Enden des Cylinders sind, wenn, sage ich, Dr. Mohr glaubt durch seine Versuche eben so siegreich meine frühere Behauptung widerlegt zu haben, dafs an einem solchen Cylinder, so lange er unter dem vertheilenden Einflusse steht, *überall keine frei nach aufsen* thätige entgegengesetzte Elektricität anzutreffen sey, sondern lediglich nur die durch den vertheilenden Einflufs *frei gemachte gleichnamige* Elektricität, welche durch die bekannten anziehenden und repulsiven Wirkungen nachgewiesen werden könne, so kann ich ihm hierin nicht beistimmen. Ich will dem Hrn. Dr. Mohr gern einräumen, dafs er nicht ohne Scharfsinn seine Versuche angestellt und vielfach abgeändert, und seine Erfahrungen treu berichtet habe; aber alle seine Versuche würden die streitige Sache nicht um ein Jota weiter gebracht, und einen, jedoch nur in einem gewissen Sinne von mir begangenen Irrthum aufgedeckt haben, wenn nicht Hr. Riefs auf eine neue, sehr einfache Weise das eigentliche Experimentum Crucis angestellt hätte, um dessen Bewahrheitung es mir nun vorzüglich in einer zahlreichen Reihe von mir angestellten Versuchen zu thun war.

Was nämlich das eigentliche Mifsverständnifs in Hrn. Dr. Mohr's Auffassung der Sache war, und worauf ich schon in meinem früheren Aufsatze aufmerksam gemacht habe, ist der Umstand, dafs durch das sogenannte *Probescheibchen* Coulomb's *die ganze Sache gar nicht* zu entscheiden war. Ein solches Probescheibchen hat in der That auch Hr. Dr. Mohr angewandt. Es war jene kleine, 8 *Linien* im Durchmesser haltende, an einem Glasstabe wohl *isolirte Metallkugel* (a. a. O. S. 323), mit welcher Hr. M. den unter dem vertheilenden Einflufs stehenden cylindrischen Leiter an seinen verschiedenen Stellen untersuchte, und so die Ausdehnung der Strekken der entgegengesetzten Elektricitäten, die, seiner Meinung nach, *beide gleichmäfsig* frei seyn sollten, und die Lage der Indifferenzzone bestimmte. Hr. M. hat aber *dabei* gänzlich übersehen, dafs es hier darauf ankam, die freie Spannung und respective anziehende und repulsive Thätigkeit der beiden Elektricitäten, *so lange sie noch* in ihrer *ursprünglichen* Lage waren, zu constatiren. Diefs war aber auf dem von Hrn. M. eingeschlagenen Wege nicht der Fall, da die Elektricität des Probekügelchens erst nach *seiner Entfernung* von dem Leiter geprüft wurde. Der Vorgang hiebei ist ganz einfach dieser. Wurde das Probekügelchen mit dem Cylinder oder sonstigen Leiter, der einem vertheilenden Einflusse ausgesetzt ist, an der Stelle, an welcher Hr. M. die entgegengesetzte Elektricität von der *vertheilenden* gefunden hatte, in Berührung gesetzt, so äufserte die vertheilende Elektricität ihren Einflufs auf das 0 dieses Probekügelchens, repellirte die gleichnamige Elektricität nach hinten, und hielt die ungleichnamige durch Anziehung an dieser Stelle zurück — es war also allerdings eine ungleichnamige Elektricität in dem Probekügelchen, *ob aber dieselbe als eine freie*, nach aufsen thätige, oder als eine *vollkommen gebundene* latente vorhanden war, das konnte durch den von Hrn. M. in allen *Fällen auf gleiche Art*

angestellten Versuch durchaus nicht ermittelt werden, in welchem nämlich das Probekügelchen entfernt und mit dem Bohnenberger'schen Elektrometer in Berührung gebracht wurde, denn mochte auch die Elektricität des Probekügelchens, so lange dasselbe mit dem Leiter in Berührung stand, *vollkommen gebunden* seyn, diese Elektricität mufste sogleich frei und nach aufsen thätig werden, sobald das Probekügelchen dem *vertheilenden, bindenden* Einflusse des durch Vertheilung wirkenden Conductors entzogen ward, gerade so, wie die, doch unstreitig während des Ruhens auf dem Harzkuchen *vollkommen gebunden* gewesene Elektricität des Deckels frei wird nach dem *Aufheben* (dem Entfernen) desselben. Es ist, mit Rücksicht auf das Nachfolgende, von keinem Interesse, noch einige Versuche M's einer näheren Kritik zu unterwerfen, indessen lehrt schon eine erste Ueberlegung, dafs in der Erklärung der besonderen Erscheinung, von welcher auf S. 229 u. 230 die Rede ist, entweder die Bezeichnungen der zurückbleibenden Elektricität auf eine *entgegengesetzte* Weise genommen werden müssen, sich also mehrere Druckfehler eingeschlichen haben, oder die Erklärung sich selbst widerspreche.

Wenn Hr. Mohr, schon als einen vorläufigen Beweis, dafs durch diese Vertheilung erregte entgegengesetzte Elektricität, darin nicht gebunden, nach aufsen unthätig sey, auf S. 222 den Versuch anführt, dafs in der Hand gehaltene Pendel von Hollundermarkkügelchen, wenn man sie einem elektrischen Conductor nähert, mit der *entgengesetzten Elektricität* divergiren, so widersprechen meine Versuche diesem auf das *Bestimmteste.* Ich habe Goldblatt-Elektrometer, Strohhalm-Elektrometer, Elektrometer mit Hollundermarkkügelchen, nach Maafsgabe, wie der durch Vertheilung wirken sollende Conductor (ein Cylinder, eine Kugel) schwächer oder stärker elektrisirt war, diesem Leiter nahe gebracht, während, meine Finger das obere Ende des Metallstiftes

hielten, woran die Goldblättchen, Strohhälmchen oder Kügelchen mit Leinfäden oder feinen Metalldrähten angehängt waren, *stets* die elektroskopischen Pendel mit der *gleichnamigen* Elektricität des elektrisirten Conductors divergirend gefunden, wie die Probe mit der geriebenen Glasröhre oder Siegellackstange bewies. Mohr's Discussion hatte also die Sache nicht weiter gebracht. Entscheidender waren die Resultate der sinnreichen Versuche Ohm's [1]), die uns eben mit jener räthselhaften Eigenschaft der Elektricität bekannt gemacht, durch anziehende und repulsive Thätigkeit zu wirken, und doch dabei nicht fort- oder abgeleitet werden zu können. Es war indessen zu wünschen, dafs ähnliche Versuche auf eine noch einfachere Weise, die keine anderen Apparate, als welche jeder Elektriker zu den gewöhnlichsten Versuchen bedarf, erforderten, angestellt werden möchten; und diese Versuche sind nun wirklich von Hrn. Riefs [2]) angestellt worden, und haben ganz *entscheidende* Resultate gegeben. Ich habe nun diese Versuche selbst mit der gröfsten Sorgfalt wiederholt, um durch eigene Erfahrung die volle Ueberzeugung zu erhalten; denn eben darin besteht die Gewifsheit der Naturwissenschaften, dafs jede auf Erfahrung sich stützende Behauptung durch Wiederholung der letzteren sich controliren lasse, und in der Hauptsache ganz dieselben Resultate bekommen, wobei sich zwar die Richtigkeit meiner früheren Versuche vollkommen bestätigte, aber die Unhaltbarkeit meiner daraus gezogenen Folgerungen ergeben hat, die ich damals noch durch weitere Versuche hätte prüfen müssen. — Ich will nun kurz die Ergebnisse dieser neuen Versuche anführen, da sich wenigstens in einigen Punkten noch ein kleiner Zusatz zu Ohm's und Riefs's Resultaten herausstellt.

Je-

1) Schweigg. N. J. Bd. XXXV S. 129.

2) Repertorium der Physik, Bd. II 3. 33. (Vergl. Annal. Bd. XXXVII S. 642.)

Jeder, der dergleichen Versuche angestellt hat, weiſs welche Vorsicht dabei nöthig ist, um nicht *Mittheilung* zugleich mit *Vertheilung* in Wirksamkeit zu setzen. Hr. Mohr, der auf diesen Umstand gleichfalls seine Aufmerksamkeit gerichtet, glaubt, das von mir früher aufgestellte Resultat sey eine *reine* Wirkung von Mittheilung gewesen; darin irrt er sich aber, wie sich sogleich ergeben wird. Ich habe die Versuche auf das Mannichfaltigste sowohl in Ansehung der Gestalt und Ausdehnung der Conductoren, als ihrer Entfernung von einander, und der Art, ihnen Elektricität mitzutheilen, abgeändert. Für den letzten Zweck habe ich die von Hrn. Dr. Riefs befolgte Methode, nämlich die Mittheilung durch eine geladene Leidner Flasche, besonders zweckmäſsig gefunden, wobei man es ganz in seiner Gewalt hat, Elektricitäten von jedem Grade der Spannung wirken zu lassen. Doch lassen sich auch durch vorsichtige Drehung der Elektrisirmaschine die Conductoren, deren Elektricität durch Vertheilung wirken soll, zu jeder beliebigen Spannung laden, wobei nur die freie Elektricität der Scheibe oder des Glascylinders bisweilen Unsicherheit hervorbringt. Gewöhnlich bediente ich mich einer vollkommen isolirten messingenen Kugel von $7\frac{1}{4}''$ im Durchmesser, durch welche die Vertheilung bewirkt wurde, bisweilen auch einer kleinen Kugel von 4″ im Durchmesser, welche durch einen Stab von 8″ Länge und $\frac{1}{4}''$ im Durchmesser mit der groſsen Kugel der Maschine (dem ersten Leiter) verbunden war. Die Leiter, in welchem die Wirkung der Vertheilung geprüft wurde, waren: 1) ein groſser Cylinder, an beiden Enden in eine Halbkugel sich endigend, 4′, 4″ lang und 5″ im Durchmesser, an dem einen Ende in einen kupfernen Stab auslaufend von $13\frac{1}{2}''$ Länge, der mit einer Kugel von $2\frac{3}{4}''$ sich endigte, am andern Ende in einen Stab von 8″ auslaufend mit einer Kugel von $2\frac{1}{4}''$ an ihrem Ende; 2) ein an dem einen Ende mit einer kleinen Kugel endi-

gender, 4 Fuſs langer hohler Messingstab von $\frac{3}{4}''$ Durchmesser; 3) ein dicker Messingdraht, 6 Fuſs lang, $\frac{1}{4}''$ im Durchmesser. Die Resultate, welche ich erhielt, sind folgende:

1) An welcher Stelle ich auch bei einer für den Versuch gehörig gemäſsigten Elektrisirung der groſsen Messingkugel, welche durch Vertheilung wirkte, ein *Goldblatt-Elektrometer* mit einem von jenen drei Conductoren in Berührung brachte, oder durch einen wohl isolirten Kupferdraht verband; stets divergirten die *Goldblättchen* mit der *gleichnamigen* Elektricität von derjenigen, welche der groſsen Messingkugel mitgetheilt war; war diese + Elektricität, so divergirten die Goldblättchen mit +, war sie — Elektricität, so divergirten auch die Goldblättchen mit — Elektricität. War die Messingkugel stärker elektrisirt, so war die Wirkung auch auf ein Strohhalm-Elektrometer deutlich genug, und auch *diese divergirten* mit der gleichnamigen Elektricität der elektrisirten Messingkugel. Dieſs fand auch statt, wenn die Elektrometer bei Anwendung des Conductors 1 und 2 durch einen isolirten Kupferdraht mit der vorderen Seite der kleinen Kugel, welche der groſsen Messingkugel zugewandt stand, in Verbindung gesetzt wurde. Auch war der Erfolg derselbe, ob die Leiter No. 2 und 3 *horizontal* oder *vertical* durch seidene Fäden aufgehängt waren, und also die vertheilende Wirkung der groſsen Messingkugel in horizontaler oder verticaler Richtung auf den Leiter wirkte. Dieser Erfolg war eine nothwendige Folge der *Zurücktreibung* der gleichnamigen Elektricität nach allen Seiten, und also auch abwärts in die Goldblättchen und Strohhälmchen.

2) Dessen ungeachtet zeigten die nach der Methode von Hrn. Rieſs angestellten Versuche, daſs an dem, der vertheilenden Kugel zugekehrten Ende der Conductoren mit Repulsivkraft und Anziehungskraft frei nach auſsen wirkende, und doch gegen alle Fortleitung geschützte

ungleichnamige Elektricität sich befand. Am deutlichsten konnte diefs dargestellt werden, wenn die Conductoren 2 und 3 vertical aufgehängt waren, und an ihrem oberen Ende ein Hollundermarkkügelchen an einem leinenen Faden mit Wachs befestigt war. Wurde der vertical über demselben befindlichen grofsen Messingkugel *positive* Elektricität mitgetheilt, so divergirte das Kügelchen, nach der Stärke der mitgetheilten Elektricität, um einen *gröfseren* oder *kleineren* Winkel, und zwar mit der *entgegengesetzten*, *negativen* Elektricität; denn durch eine geriebene Siegellackstange wurde das Kügelchen zurückgetrieben, durch eine geriebene Glasröhre angezogen. War die durch Vertheilung wirkende Messingkugel negativ elektrisirt, so divergirte das Hollundermarkkügelchen mit *positiver* Elektricität; es wurde nämlich durch eine genäherte geriebene Glasröhre abgestofsen, durch eine geriebene Siegellackstange angezogen.

3) Höchst merkwürdig hiebei ist nun aber, dafs diese frei nach aufsen thätige, durch Vertheilung erregte entgegengesetzte Elektricität doch alles Vermögen, sich zu propagiren, abgeleitet zu werden, verloren hat. Denn wenn man den Conductor an der Stelle, wo das Hollundermarkkügelchen mit dem Leinfaden sich befindet, in dem Augenblicke berührt, wo man der messingenen Kugel Elektricität mittheilt, und nun diese vertheilend auf den cylindrischen Conductor wirkt, unterbleibt nicht nur *nicht* die Divergenz des Kügelchens, sondern *sie nimmt vielmehr etwas* zu, ohne Zweifel weil die durch die Vertheilung erregte gleichnamige Elektricität, welche *nicht nur frei* nach aufsen wirkt, sondern auch ihr Propagationsvermögen besitzt, abgeleitet werden kann, und welche durch Anziehung die Thätigkeit der entgegengesetzten Elektricität etwas schwächt, durch den berührenden Finger abgeleitet wird.

4) Diese Divergenz findet nicht blofs im Augenblicke der Mittheilung der Elektricität an die grofse

Messingkugel statt, und ist also nicht die Folge der in diesem Augenblicke in *Bewegung* gesetzten entgegengesetzten Elektricität, sondern *dauert* auch, *nach* geschehener Mittheilung der Elektricität an die grofse Kugel, fort.

5) Das Vorhandenseyn einer durch die Vertheilung erregten ungleichnamigen, nach aufsen durch Anziehung und Abstofsung *frei thätigen* Elektricität kann aber noch durch einen andern, gleichfalls vom Dr. Riefs angestellten Versuch bewiesen werden. Man theile nämlich einem, an einen seidenen Faden wohl isolirten Hollundermarkkügelchen positive oder negative Elektricität mit. Wirkt die vertheilende Messingkugel mit positiver Elektricität, so wird das Kügelchen an dem der Kugel zugewandten Ende stark *angezogen* werden, wenn es positiv elektrisirt war, dagegen *abgestofsen*, wenn es negativ elektrisirt war. *Umgekehrt verhält sich die Sache*, wie die grofse Messingkugel mit der entgegengesetzten Elektricität vertheilend wirkte.

6) Die Strecke, innerhalb welcher diese *gebundene*, und doch nach aufsen frei thätige Elektricität sich zeigt, ist immer nur sehr wenig ausgedehnt; man findet bald einen Indifferenzpunkt, wo das Hollundermarkkügelchen nicht mehr abgestofsen und ein genähertes Hollundermarkkügelchen *gleichmäfsig* angezogen wird, es mag nun positiv oder negativ elektrisirt seyn. Jenseits dieses Indifferenzpunktes wirkt der Conductor mit *freier gleichnamiger* Elektricität, die abgeleitet werden kann. Das Merkwürdige hiebei ist aber, dafs diese Elektricität *abgeleitet* wird, wo man auch den Conductor berühre. Hat man z. B. an das abgewandte Ende des Conductors ein Paar, an leinenen Fäden hängende Hollundermarkkügelchen gehängt, welche, indem die Messingkugel vertheilend wirkt, *stark divergiren*, so *fallen* diese doch augenblicklich zusammen, wenn man auch am äufsersten entgegengesetzten, der vertheilenden Kugel zugewandten Ende den Conductor berührt. Ueber die Lage der In-

differenzzone in Beziehung auf die *gebundene* Elektricität geben Mohr's Versuche hinlängliche Auskunft. Es läfst sich nichts Allgemeines darüber sagen, als dafs bei einem in die Länge ausgedehnten Conductor die gebundene Elektricität immer nur einen *kleinen* Theil seiner Längenausdehnung einnimmt. Bei dem Conductor 1) (s. oben) hörte sie schon am Ende des dritten Theiles der dünnen Messingstange auf, welche vorne an dem Conductor steckte, wenn auch die vertheilende Messingkugel nur einen halben Zoll entfernt war, und ihre Elektricität beinahe die Schlagweite erreicht hatte.

Wenn nun auch die bisher angeführten Versuche nicht das Verdienst der Neuheit haben, so werden sie doch für den Physiker nicht ohne Interesse seyn, da sie von Neuem die Aufmerksamkeit auf eine höchst wichtige Thatsache richten können, deren Entdeckung wir Ohm [1]) verdanken. Sie beweisen nämlich zur Evidenz:

1) dafs die gewöhnlich in den Lehrbüchern vorgetragene Lehre von der Vertheilung unrichtig ist, oder vielmehr, dafs die Versuche, welche zur Darstellung und Begründung derselben namentlich von Biot angeführt worden, mit der Erfahrung nicht übereinstimmen;

2) dafs Elektrometer, welche mit Conductoren, auf welche Elektricität vertheilend wirkt, durch isolirte Drähte in Verbindung gebracht werden, mit der *gleichen* Elektricität, wie die *vertheilende*, divergiren, an *welcher* Stelle der Conductoren, der zugewandten oder abgewandten, diese Verbindung geschieht;

3) dafs die durch die Vertheilung erregte *gleichnamige* Elektricität zwar nicht als eigentlich freie in der ganzen Ausdehnung des Conductors sich manife-

1) Doch hat Hr. Prof. Ohm selbst darauf aufmerksam gemacht, dafs schon Deluc dergleichen Erscheinungen beobachtet hat.

stirt, aber an *jeder Stelle abgeleitet* werden kann; endlich

4) dafs die an dem zugewandten Ende befindliche, stets in *enge Gränzen eingeschlossene ungleichnamige* Elektricität zwar *durch repulsive* und *anziehende Thätigkeit nach aufsen wirkt*, *aber alles Propagationsvermögen verloren hat*, *nicht abgeleitet werden kann*, zugleich *ungebunden* und *gebunden* ist.

Diefs nun ist das grofse Problem, welches durch die gewöhnliche Theorie von der Vertheilung nicht erklärlich ist, und dem Nachdenken der Physiker empfohlen wird.

XI. *Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus; von* E. Lenz.

(Aus dem *Bulletin scientifiq.* der St. Petersburger Academie, mitgetheilt vom Verfasser.)

---

1) Ueber Kälteerzeugung durch den galvanischen Strom.

Peltier hat bekanntlich gefunden, dafs an der Löthstelle einer Wismuth- und Antimonstange durch einen hindurchgehenden galvanischen Strom Kälte erzeugt wird, wenn er vom Wismuth zum Antimon geht, Wärme hingegen, wenn die Richtung des Stromes die umgekehrte ist [1]). Die Kälteerzeugung ist eine den sonstigen Wirkungen der galvanischen Kette so entgegengesetzte Erscheinung, dafs sie, wie ich aus Privatmittheilungen weifs, von Vielen bezweifelt wird. Ich halte es daher nicht für überflüssig für's Erste die Richtigkeit der Thatsache aufser Zweifel zu setzen.

Ich wiederholte zuerst die Versuche Peltier's, d. h.

1) S. Annal. Bd. XXXXIII S. 324. *P.*

ich nahm eine 4½ Zoll engl. lange, und in ihrem quadratischen Querschnitt 0,4 Zoll breite Wismuth- und eine eben solche Antimonstange, legte sie rechtwinklich kreuzweise über einander, liefs sie an der Kreuzungsstelle zur Hälfte in einander ein und löthete sie hier mit Zinn an einander. Nennt man nun die Enden der Wismuthstange *W* und *W'*, die der Antimonstange *A* und *A'*, so verband ich zuerst *W* und *A* mit einem für thermoelektrische Ströme geeigneten Multiplicator, dann *W'* und *A'* mit einem Wollaston'schen Element von ½ Quadratzoll Oberfläche. Ging der galvanische Strom von *W'* zu *A'*, so wich der Multiplicator im ersten Augenblick des Schliefsens durch den an der Löthstelle erregten thermo-elektrischen Strom zuerst um 80° ab, und stellte sich dann auf 20° ein, und zwar zeigte die Richtung der Abweichung, dafs die Löthstelle sich erkältet hatte. — Ging der galvanische Strom aber von *A'* nach *W'*, so erfolgte ein entgegengesetzter Ausschlag der Multiplicatornadel bis 50°, die Nadel stellte sich ein auf 30°. — Als ich ein kleines Thermometer, dessen Kugel 1¾ Linien im Durchmesser hatte, an die Löthstelle hielt, zeigte sich im ersten Fall ein Sinken der Temperatur von 0°,7 R., im zweiten aber ein Steigen derselben von 3°,3.

Bei diesem Versuche könnte man aber glauben, dafs ein Theil des galvanischen Stromes durch die thermoelektrische Kette gegangen sey und die Bewegung der Multiplicatornadel veranlafst habe, und allerdings würde dann die Richtung der Abweichung der Nadel des Multiplicators natürlich mit Umdrehen des galvanischen Stromez entgegengesetzt ausfallen. Indessen ist dem nicht so, denn *erstlich* ist kein Grund vorhanden, warum dieser Nebenstrom eher in der einen Richtung, als in der entgegengesetzten durch die thermo-elektrische Kette gehen sollte, was sich auch dadurch bestätigt, dafs, wenn *A* und *A'* mit dem galvanischen Elemente, *W* und *W'*

aber mit dem Multiplicator verbunden wurden, oder umgekehrt, gar keine Abweichung der Multiplicatornadel erfolgte; *zweitens* erlangte ich ähnliche Resultate, wenn ich zuerst blofs *A'* und *W'* mit der galvanischen Kette eine Zeit lang verband, dann die Verbindung aufhob, und *A* und *W* mit dem Multiplicator in Verbindung setzte, nur war der Ausschlag geringer; und *drittens* zeigt die unmittelbare Angabe des Thermometers die Richtigkeit des Phänomens an.

Um diesen letzten directesten und daher schlagendsten Beweis noch vollständiger zu führen, liefs ich zwei viereckige Stangen von Wismuth und Antimon von derselben Dicke, wie die früher gebrauchten, an einander löthen, so dafs sie eine einzige Stange von doppelter Länge bildeten, an der Löthstelle aber ein Loch hineinbohren, in welches die Kugel des kleinen Thermometers bis zur Mitte der Löthstelle hineingebracht wurde. Der nicht ausgefüllte obere Theil des Loches ward mit Eisenfeilspänen ganz ausgefüllt. Darauf ward mit dieser Stange ein einfaches Zink-Platin-Element von 1 Quadratfufs Oberfläche geschlossen. — Ging der Strom vom Wismuth (*W*) zum Antimon (*A*), so sank das Thermometer von 12,3 bis 9,4, also fast um 3° R., nach einer Zeit lang aber fing es wieder an zu steigen. Dieses rührte aber offenbar von der starken Erhitzung der Wismuthstange her, die sich durch das Anfühlen sehr stark kund gab und durch Fortleitung die Temperatur der Löthstelle erhöhte. Die Antimonstange erwärmte sich, wenigstens dem Anfühlen nach, nicht merklich, was von der besseren Leitungsfähigkeit derselben herrührt (siehe weiter unten). — Stand der Strom umgekehrt, so dafs er von *A* nach *W* ging, so stieg die Temperatur bis über 48° hinaus.

Dieser Versuch beweist nun das Daseyn einer Erkältung bei der Richtung des Stromes von *W* nach *A* unwiderleglich; zugleich aber wird dadurch klar, dafs es

nicht die rechte Methode ist, wenn man, wie Peltier es that, die beiden Metalle durch die Kugel eines Luftthermometers führt; hier ist es nämlich nicht zu vermeiden, dafs aufser der Löthstelle noch ein Theil der Wismuthstange selbst durch die Kugel geht, und deren starke Erwärmung kann die Wirkung der erkalteten Löthstelle leicht mehr wie compensiren.

Endlich führte ich den Beweis der Erkaltung noch anders. Ich füllte das Loch der Löthstelle, welches früher die Thermometerkugel einnahm, mit Wasser und legte die Stange auf schmelzenden Schnee, mit welchem ich auch die übrigen Theile derselben, aufser der Löthstelle, bedeckte. Die Stange erhielt dadurch natürlich 0°, welches auch das in das Wasser der Löthstelle getauchte Thermometer 10 Minuten hindurch richtig angab. Als jetzt der Strom die Stange von *W* nach *A* durchlief, war das Wasser in dem Loche der Löthstelle nach 5 Minuten vollständig gefroren. Tauchte dabei das Thermometer in dieses Wasser, so sank es auf —3°,5. Der Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt, wobei ich als thätig-theilnehmende Zeugen Hrn. Prof. Jacobi aus Dorpat und Dr. Nervander aus Helsingfors anführe. Dieses ist, so viel ich weifs, die erste Eisbildung auf galvanischem Wege gewesen.

2) Ueber die Leitungsfähigkeit des Wismuths, Antimons und Quecksilbers.

Ich habe die Leitungsfähigkeit der genannten Metalle nach der von mir schon oft angewandten und beschriebenen Methode (Poggend. Annalen, Bd. XXXIV S. 418) durch Inductionsströme bestimmt, und da zwei von diesen Bestimmungen, namentlich die Leitungsfähigkeit des Wismuths und Antimons, ohne Zweifel auf die oben unter 1. angeführten Versuche von Einflufs sind, so mögen die Resultate hier ihren Platz finden. Die Versuche sind vorläufig nur bei *einer* Temperatur, näm-

lich der des Zimmers, nahezu bei 15° R., gemacht worden. Aus dem Wismuth und Antimon hatte ich vierekkige Stangen von $2\frac{1}{3}$ Fuſs Länge gieſsen und ihnen überall eine möglichst gleiche Dicke durch Abfeilen geben lassen; diese Dicke ward dann durch Abmessen bestimmt. Das Quecksilber ward in eine Glasröhre gefüllt, deren Länge genau bekannt war, und deren innerer Durchmesser durch Abwiegung des Quecksilbers bestimmt wurde. — Wenn die Leitung des Kupfers —100 angenommen wird, so fand ich folgende Resultate:

Leitungsfähigkeit des	Quecksilbers	=4,66
- -	Antimons	=8,87
- -	Wismuths	=2,58.

Die Bestimmungen haben dieselbe Genauigkeit, wie meine früheren Resultate der Art.

Ich versuchte hierauf die Leitungsfähigkeit beider Stangen von Wismuth und Antimon zu bestimmen, wenn ich sie als eine verband, und zwar zuerst, wenn der Strom vom Wismuth zum Antimon, und dann, wenn er in umgekehrter Richtung durchlief. Zu dem Ende wurden beide Stangen mit zwei ihrer Enden durch einen, 1 Zoll langen Kupferdraht verbunden, während die anderen Enden mit der elektromotorischen Spirale vereinigt waren. Ich erhielt auf diese Art:

Wenn der Strom vom Wismuth zum Antimon ging, den Leitungswiderstand	=3,53
Wenn der Strom vom Antimon zum Wismuth ging, den Leitungswiderstand	=3,59

Als Einheit gilt hier der Widerstand eines Kupferdrahts von 1 Fuſs Länge und 0,0008856 Quadratzoll engl. Querschnitt, welcher mir für alle meine Versuche der Art als Normaldraht dient. Es macht also keinen merklichen Unterschied für die Leitung, ob der Strom vom Wismuth zum Antimon, oder umgekehrt, durch das System beider Stangen geht. Auch ist der Leitungswiderstand fast genau eben so groſs, als die Summe der

Leitungswiderstände beider Stangen, wenn diese, getrennt von einander, bestimmt werden. Diese Summe ist nämlich 3,50, was mit der mittleren Zahl aus den beiden oben erhaltenen, nämlich 3,56, gut übereinstimmt.

Indessen scheint die Leitungsfähigkeit dieser beiden Metalle doch zwischen ziemlich weiten Gränzen zu variiren. Ich finde nämlich aus meinem Tagebuche, dafs ich vor einem Jahre etwa den Leitungswiderstand einer thermoelektrischen Kette von 5 Paar Wismuth- und Antimonstangen bestimmt habe =3,71, während derselbe nach den so eben mitgetheilten Werthen aus den genommenen Dimensionen =5,04 sich hätte geben müssen. — Eben so war die Leitungsfähigkeit einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Wismuthstange =1,60, statt, wie oben, 2,58 gefunden worden, indessen mag der erste geringe Werth derselben wohl daher rühren, dafs die eingeschmolzene Wismuthstange an mehreren Stellen bedeutend grofse Blasen enthielt; dagegen war die oben untersuchte viereckige Stange im Gufs sehr rein ausgefallen.

3) Ueber die Beziehung zwischen elektromagnetischen und magneto-elektrischen Strömen.

Ich habe in einem Aufsatze, der sich in den Annalen von Poggendorff (Bd. XXXI S. 483) befindet, die Ansicht entwickelt, dafs jeder elektromagnetische Versuch in der Art umgekehrt werden kann, dafs er einen entsprechenden magnetoelektrischen erzeuge; dazu braucht dem galvanischen Leiter nur diejenige Bewegung, die er, während der Strom durch ihn hindurchgeht, im elektromagnetischen Versuche hat, auf anderem Wege mitgetheilt zu werden, und es wird sich in ihm ein Strom *erzeugen*, der die entgegengesetzte Richtung des vorigen hat. Ich habe in jenem Aufsatze die Richtigkeit dieses Satzes an den bekanntesten elektromagnetischen Versuchen zu zeigen mich bemüht. — In diesen Tagen habe ich eine interessante Bestätigung der Ansicht erhalten.

Allen, die sich mit galvanisch-elektrischen Versuchen beschäftigt haben, ist die magneto-elektrische Maschine von Pixii bekannt, an der zuerst sämmtliche Erscheinungen des galvanischen Stromes durch Rotation eines Magneten hervorgebracht wurden. In dieser Maschine wird der Strom bei jeder halben Umdrehung des Magneten in der einen, bei jeder folgenden in der entgegengesetzten Richtung erzeugt, und so immer fort. Um diesen umgekehrten Strömen eine und dieselbe Richtung zu geben, brachte Pixii mit dem Drahte, in welchem der Strom erzeugt wird, eine *bascule*, nach Ampère, in Verbindung. Ich habe diesen Commutator mit einem rotirenden, dem Principe nach dem Jacobi'schen ähnlichen, der unmittelbar an der rotirenden Axe des Stahlmagneten sitzt, vertauscht, und erhalte nun mit dem Apparate einen zwar intermittirend, aber beständig nach einer und derselben Richtung laufenden Strom, der z. B. ein elektromagnetisches Hufeisen bei *angelegtem Anker* so stark magnetisirt, dafs es 70 Pfund zu tragen vermag. Nach dem oben angeführten Gesetze der Reciprocität magneto-elektrischer und elektromagnetischer Erscheinungen, müfste nun, wenn der Apparat ganz in dieser Anordnung bliebe, und nur der Stahlmagnet nicht gedreht würde, eine fortlaufende Rotation erhalten werden, sobald ich den im früheren Versuch *erzeugten Strom* jetzt durch eine galvanische Kette hervorrufe; nur wird die Richtung der Drehung eine entgegengesetzte seyn. Als ich, in Verbindung mit dem Hrn. Prof. Jacobi, den Versuch mit einer Kette von 12 Wollaston'schen Paaren, 12 Quadratzoll grofs, anstellte, gelang er vollständig. Der Magnet rotirte anfangs mit hinlänglicher Kraft, um das mit ihm verbundene Räderwerk mit der Kurbel mit herumzuführen; allein er verlor bei diesem Versuche bald den gröfsten Theil seiner ursprünglichen Kraft, weil er während desselben den stark magnetischen gleichnamigen Polen des Ankers in zu grofse Nähe kam. Man

kann sich leicht von der Nothwendigkeit dieser rotirenden Bewegung im Detail Rechenschaft geben; es ist im Grunde nichts anderes, als die rotirende Maschine des Prof. Jacobi, in der einer der Elektromagnete durch einen Stahlmagneten ersetzt ist.

XII. *Ueber das Verhalten der Kupfervitriollösung in der galvanischen Kette; von E. Lenz.*

(Aus dem *Bulletin scientifiq.* der St. Petersburger Academie, mitgetheilt vom Verfasser.

In einem Briefe des Hrn. Prof. Jacobi aus Dorpat, der sich in diesem Bulletin (No. 4) abgedruckt befindet [1]), theilt der Verfasser mir ein Mittel mit, einen constanten Strom zu erhalten, welches darin besteht, jede der die galvanische Kette constituirenden Metallplatten mit einer verschiedenen, ihr angemessenen Flüssigkeit in Berührung zu bringen; er hatte dazu für die Kupferplatte eine gesättigte Auflösung von Kupfervitriol, für die Zinkplatte eine Salmiakauflösung gewählt, und die beiden Flüssigkeiten durch eine Membran getrennt. Bei dieser Gelegenheit forderte er mich dazu auf, den Leitungswiderstand des Kupfervitriols in Berührung mit dem Kupfer in meinem magneto-elektrischen Apparate zu bestimmen, da dieser hier besonders zu beachten ist; denn Fechner hat bereits in seinen Maafsbestimmungen der galvanischen Kette gezeigt, dafs die Schwächung des Stromes vorzüglich von der raschen Vergröfserung des Leitungswiderstandes des Ueberganges aus dem negativen Metall (also dem Kupfer) in die dasselbe benetzende Flüssigkeit herrühre. Ich war um so eher bereit dem Wunsche des Hrn. Jacobi zu entsprechen, da ich da-

1) S. Annal. Bd. XXXXIII S. 328. P.

durch eine solche Disposition des Apparates zu erlangen hoffte, bei der der Leitungswiderstand einer Flüssigkeit während mehrerer Stunden beobachtet werden konnte, ohne dafs er sich während der Zeit merklich änderte, so dafs die Gesetze desselben mit aller Sicherheit bestimmt werden konnten. Ich stellte daher den Versuch in folgender Art an:

In einem vierkantigen länglichen Troge von Holz wurden an den langen Seitenwänden verticale Fugen eingeschnitten, in gleicher Entfernung von einander, in welche zwei viereckige Kupferplatten eingeschoben werden konnten; sie befanden sich alsdann vertical und parallel einander gegenüber, und schlossen zwischen sich eine viereckige Zelle ab, die durch Versetzen der einen Platte beliebig breiter gemacht werden konnte. Die Kupferplatten lagen beim Hineinschieben dicht am flachen Boden des Troges an, und hatten oben Becherchen angeschraubt, in welche Quecksilber gegossen ward, und durch welche sie mit den übrigen Theilen der Kette in Verbindung gesetzt wurden, so dafs alsdann der Strom in eine Platte eintrat und durch die Flüssigkeit zur andern Platte überging. Die vollkommen concentrirte Kupferlösung (bei einer Temperatur von 14°,5 R.) ward in den Trog bis zu einer bestimmten Höhe gegossen.

Der Strom war ein magneto-elektrischer, wie ich ihn bei meinen früheren Abhandlungen über die Leitungsfähigkeit verschiedener Metalldrähte anwandte, erregt durch's Abreifsen einer vielwindigen Kupferspirale, die um einen Eisencylinder gewunden war, von einem Hufeisenmagneten; der Strom zeigte sich durch den Ausschlag einer Multiplicatornadel, und die Beobachtungsart war die schon mehrmals von mir erwähnte (vergl. *Mémoires, VI. Série T. II p.* 427). Der Leitungswiderstand des Multiplicatordrahts, nebst dem der elektromotorischen Spirale und zweier zur Bequemlichkeit der Verbindung gebrauchten Hülfsdrähte, ward durch einen be-

sonderen Versuch gegen 100 Fuſs des mir bei allen Versuchen als Einheit des Widerstandes dienenden Kupferdrahtes No. 11 bestimmt durch folgenden Versuch:

Wenn die elektromotorische Spirale nebst den beiden Hülfsdrähten allein die Kette schloſs, erhielt ich eine Ablenkung der Nadel $\alpha = 80^\circ\ 23',2$

Während der 100füſsige Normaldraht ebenfalls die Kette schloſs $\alpha' = 62^\circ\ 7',5$

Hieraus ergiebt sich die Summe (L) der Leitungswiderstände der elektromotorischen Spirale, des Multiplicatordrahts und der Hülfsdrähte, wenn der Widerstand des Normaldrahtes $=100$ gesetzt wird, durch die Formel:

$$\frac{100}{L} = \frac{\sin\frac{1}{2}a}{\sin\frac{1}{2}a'} - 1,$$

woraus:

$$L = 398{,}72.$$

Ich fing nun damit an die Abweichung zu beobachten, wenn die elektromotorische Spirale nebst den Hülfsdrähten allein die Kette schloſs; dann schaltete ich den Apparat ein, indem ich die Platte I in die Fuge 1, die Platte II in die Fuge 2 stellte; dann lieſs ich I immer in Fuge 1 stehen, versetzte aber nach und nach II, wie ich es weiter unten angegeben habe, bis in die Fuge 16, und ging dann mit ihr wieder in derselben Ordnung zurück bis auf 2. Endlich schloſs ich zuletzt die Reihe wieder mit einem Versuche ohne Flüssigkeitszelle, bloſs mit dem Multiplicatordraht. Indem ich nun aus entsprechenden Beobachtungen das Mittel nahm, beseitigte ich den übrigens geringen Fehler, welcher durch eine nicht zu vermeidende allmälige Schwächung des Magneten während der Versuche entstehen kann, wenn man nur zugiebt, daſs die Schwächung der Zeit proportional gewesen sey. Um die Correction bei dieser Voraussetzung noch sicherer zu machen, nahm ich das Abreiſsen nach

einer Secundenuhr genau immer nach Verlauf von 3 Minuten vor.

Die Versuche sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher bereits jede Zahl das Mittel aus vier Beobachtungen ist, wie ich solches in meiner früheren Abhandlung ausführlich erörtert habe:

Abstand der Platten in Millimetern.	Ausschlag der Multiplicatornadel oder a
0	81°,55
12,6	50 ,60
57,7	31 ,925
101,9	23 ,10
147,1	18 ,40
192,7	15 ,35
222,6	13 ,82
192,7	15 ,275
147,1	18 ,125
101,9	22 ,875
57,7	31 ,70
12,6	50 ,02
0	79 ,95

Nimmt man nun aus den zusammengehörigen Beobachtungen das Mittel und verwandelt die Decimalbrüche der Grade in Minuten, so erhält man:

Abstand der Platten.	Ausschlag der Nadel.
0 Millim.	80° 45',0
12,6	50 18,6
57,7	31 48,7
101,9	22 59,2
147,1	18 15,7
192,7	15 18,7
222,6	13 49,5

Heifst nun der Ausschlag der Nadel beim Abstand 0 (d. h. wenn die Flüssigkeit ganz aus der Kette wegblieb) $=\alpha$, die übrigen α_1, α_2, α_3 u. s. f., so haben wir

wenn

wenn wir die Leitungswiderstände sämmtlicher Drähte für's Erste $=1$ setzen, die der Flüssigkeit, die den α_1, α_2, α_3 ..... entsprechen aber $=x_1$, x_2, x_3 ..... und wenn F die elektromotorische Kraft, p aber einen constanten Coëfficienten bedeutet:

aus der 1. Beobachtung $\frac{F}{1} = p \,.\, sin \tfrac{1}{2} \alpha$

\- - 2. - $\frac{F}{1+x_1} = p \,.\, sin \tfrac{1}{2} \alpha_1$

\- - 3. - $\frac{F}{1+x_2} = p \,.\, sin \tfrac{1}{2} \alpha_2$

u. s. w.

Dividiren wir die erste Gleichung nach einander durch die nachfolgenden, so erhalten wir hieraus:

$$x_1 = \frac{sin \tfrac{1}{2} \alpha}{sin \tfrac{1}{2} \alpha_1} - 1$$

$$x_2 = \frac{sin \tfrac{1}{2} \alpha}{sin \tfrac{1}{2} \alpha_2} - 1$$

u. s. w.

Die Berechnung, auf diese Weise geführt, gab mir folgende Werthe für x_1, x_2 u. s. w.

Breite der Flüssigkeitszelle.	Leitungswiderstand der Flüssigkeitszelle.
12,6 Millim.	0,52396
57,7	1,36380
101,9	2,25100
147,1	3,08320
192,7	3,86300
222,6	4,38300

Wollte man nun hier auf den Leitungswiderstand des Ueberganges, wie ihn Fechner zuerst genannt hat, und dessen Daseyn ich auf anderem Wege, wie ich hoffe, entschieden nachgewiesen habe (*Bull. scient. T. I p.* 169), nicht Rücksicht nehmen, sondern blofs auf den der Leitung der Flüssigkeiten an sich, der dann ähnlich dem

der Metalldrähte, und also der Länge der zu durchlaufenden Flüssigkeitsschicht (oder der Breite der Zelle) proportional angenommen werden müfste, so müfsten dann die Zahlen der ersten Columne den entsprechenden der zweiten proportional seyn, oder letztere durch erstere dividirt, müssen constante Quotienten geben. Wie sehr dieses nicht der Fall ist, zeigt die folgende Reihe dieser Quotienten:

0,04159
0,02364
0,02209
0,02095
0,02004
0,01969.

Nimmt man aber auf den Widerstand des Ueberganges Rücksicht und nennt ihn z, während der der Flüssigkeit y heifsen mag, so bleibt offenbar z für alle Versuche dasselbe, y aber wird der Länge der Flüssigkeitsschicht oder dem Abstande der Platten proportional seyn; gelte daher y für diese Schicht, wenn sie 1 Millim. Breite hat, so haben wir folgende sechs Gleichungen:

$$12,6\,.\,y+z=0,52396$$
$$57,7\,.\,y+z=1,36380$$
$$101,9\,.\,y+z=2,25100$$
$$147,1\,.\,y+z=3,08320$$
$$192,7\,.\,y+z=3,86300$$
$$222,6\,.\,y+z=4,38300.$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate für y und z folgende Werthe:

$$y=0,01843 \qquad z=0,32192.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichungen, so erhält man folgende *berechnete* Werthe der Leitungswiderstände, deren Vergleichung mit den beobachteten die folgende Tabelle enthält:

Berechnete Leitungswiderstände	Beobachtete	Differenz.
0,55413	0,52396	—0,03017
1,38532	1,36380	—0,02152
2,19982	2,25160	+0,05118
3,03252	3,08320	+0,05068
3,87322	3,86300	—0,01022
4,42432	4,38300	—0,04132

Hieraus ergeben sich die wahrscheinlichen Fehler
für y 0,0001403
- z 0,0008405
in jeder einzelnen Bestimmung
der Leitungsfähigkeit 0,0252.

Die Uebereinstimmung der Rechnung und Beobachtung ist so groſs, wie sie sich nur für Versuche der Art erwarten läſst; denn der wahrscheinliche Fehler von 0,0252 in den gewonnenen Resultaten entspricht für die mittleren Ausschlagwinkel der Multiplicatornadel einem Fehler der Beobachtung von 0°,5.

Um nun die gefundenen Leitungswiderstände mit anderen vergleichen zu können, wollen wir sie auf 1 Fuſs des Normaldrahts No. 11 beziehen; dazu müssen die gefundenen Werthe von y und z mit dem Leitungswiderstande der bisherigen Einheit gegen diese neue Einheit multiplicirt werden, d. h. nach dem früher angeführten Versuche mit 398,72; wir erhalten dann

$$y = 7,3482 \qquad z = 128,33.$$

Um diese Werthe mit dem Leitungswiderstande eines Drahts vergleichen zu können, wollen wir sie auf den Fall reduciren, daſs die Zelle denselben Querschnitt als der Draht No. 11 hat, und daſs die Platten einen Fuſs auseinanderstehen, oder mit anderen Worten, wir wollen beide Leitungswiderstände gleichsam für einen Draht aus concentrirter Kupferlösung, gezogen durch das Loch No. 11, wodurch der Kupferdraht gezogen war,

und von der Länge eines Fuſses bestimmen. Hierzu nehmen wir, nach Fechner's Versuchen den Leitungswiderstand des Ueberganges dem Querschnitte umgekehrt proportional —, den Leitungswiderstand der Flüssigkeit selbst aber dem Querschnitt umgekehrt und der Länge des Leiters direct proportional an. Der Querschnitt des Drahts, aus der Abwägung von 3 Fuſs des Normaldrahts und aus der Bestimmung seines spec. Gewichts hergeleitet, war 0,0008856 Quadratzoll engl.; die mit der Flüssigkeit in Berührung stehende Fläche der Kupferplatte ergab sich durch unmittelbare Messung =2,7115 Quadratzoll. Hieraus ergiebt sich für unseren hypothetischen Draht aus Kupfervitriollösung:

Leitungswiderstand der Flüssigkeit =6857500
- - des Uebergangs =393000.

Die Lösung leitet also 6857500 Mal schlechter als das metallische Kupfer.

Da man aber in der Praxis den Flüssigkeiten in der galvanischen Kette immer gröſsere Flächen, als die hier angenommenen, giebt, so habe ich die Leitungswiderstände berechnet für 1 Quadratzoll Oberfläche und eine Dicke der Schicht von 2 Linien (welche Dicke bei Platten nach Wollaston's Construction wohl meistentheils vorkommen mag). Unter dieser Voraussetzung erhielt ich

Leitungswiderstand der Flüssigkeit =101,2
- - des Uebergangs =348,0

wobei als Einheit der Widerstand eines Kupferdrahts von 1 Fuſs Länge, von dem Querschnitt =0,0008856 Quadratzoll engl. und bei der Temperatur 15° R., gilt.

XIII. *Ueber die Ursache des frühzeitigen Schmelzens des Schnees an Pflanzen; von Hrn. Melloni.*

(*Compt. rend. T. VI p.* 801.)

In einem der letzten Hefte der *Annali delle scienze del regno Lombardo-Veneto* (*Gen. et Febr. p.* 38) findet sich eine lange Reihe von Beobachtungen über das mehr oder weniger rasche Schmelzen des Schnees, je nach dessen Lage um Bäume und Sträucher oder auf offenem Felde unter Stroh, trocknem Laube oder anderen Körpern, die man entweder unmittelbar darauf gelegt oder in einer gewissen Höhe darüber aufgehängt hat. Herr Fusinieri, der diese Beobachtungen gemacht, behauptet, dafs mehre derselben den Folgerungen aus dem Daseyn einer Wärmestrahlung, so wie die Physiker dieselbe auffassen, schnurstracks widersprechen. Vielleicht würde diese Meinung haltbar seyn, wenn man auf die Resultate meiner Versuche über die verschiedenen Wärme-Arten keine Rücksicht nähme; allein sobald man diese anerkennt, fallen auch die Einwürfe des Hrn. Fusinieri von selbst, und die Erklärung der beobachteten Erscheinungen wird nur eine blofse Anwendung von jetzt wohlbekannten Eigenschaften der strahlenden Wärme.

Betrachten wir indefs zuvörderst die Beobachtungen und Schlüsse des Verfassers. Um ihre Kraft zu verstärken, will ich Alles, was nicht zu unserem Gegenstande gehört, von ihnen ausschliefsen, und sie in der Ordnung vortragen, die mir als die natürlichste erscheint.

Untersucht man aufmerksam, was zur Winterzeit beim Schnee in der Nähe von Pflanzen vorgeht, so gewahrt man bald, dafs er nahe an Stämmen von Bäumen und Sträuchern rascher schmilzt, als in einigem Abstande

davon, so dafs sich rings um diese Körper in der den Boden bedeckenden Schneeschicht mehr oder weniger weite und tiefe Aushöhlungen bilden. Unter günstigen Umständen zeigt sich diese Erscheinung sehr ausgezeichnet. So erwähnt Hr. Fusinieri, dafs im Winter des Jahres 1830 der Boden in der Umgebung von Bäumen und Sträuchern ganz entblöfst war, während auf freiem Felde drittehalb Fufs hoher Schnee lag.

Leicht ist zu erweisen, dafs die Ursache dieses schleunigeren Schmelzens nicht in einer den lebenden Pflanzen eigenen Wärme liege, denn dieselbe Erscheinung zeigt sich auch um Stangen und Stöcke, die in den Boden gesteckt worden sind.

Der Schnee schmilzt auch durch Wirkung der oberen Zweige und Aeste; denn auf dem Boden unmittelbar unter den Bäumen und Büschen, so wie auf dem zunächst daran stofsenden Raum, verschwindet er eher als auf dem übrigen Theile des Feldes.

Um zu erweisen, dafs es eine Wärmewirkung der Zweige und nicht eine geringere Schneemenge sey, der man die schnellere Entblöfsung des Bodens unter den Pflanzen zuschreiben mufs, hänge man in einiger Höhe mitten über einer mit Schnee bedeckten Fläche trockne oder frisch abgeschnittene Zweige auf, und man wird, selbst in dem Fall, wo die Schicht sicher überall dieselbe Dicke hat, denselben Vorgang eintreten sehen, d. h. es werden sich unter diesen Körpern Höhlungen auf der Schneefläche bilden, die allmälig an Breite und Tiefe zunehmen, und, bei hinlänglicher Dauer des Versuches, selbst bis zum Boden hinabdringen.

Unter gleichen Umständen ist die Wirkung der Pflanzen desto stärker, je zahlreicher und dünner die Stämme und Zweige sind; sie beginnt an der Mittagsseite, dehnt sich allmälig nach Abend und Morgen aus, und geht endlich auf den nördlich vom Baume liegenden Schnee über. Daraus erhellt, dafs die Sonnenwärme, die den Stämmen und Zweigen der Bäume direct mitgetheilt wird und dar-

auf gegen den Schnee ausstrahlt, die Hauptursache der Erscheinung ist.

Allein nun kommt der grofse Einwurf des Hrn. Fusinieri! Wie ist es möglich, dafs ein durch eine Wärmestrahlung erhitzter Körper eine gröfsere Wirkung ausübe, als die directen Strahlen? Die von den Pflanzen ausgesandte Wärme kann doch nur sehr viel schwächer seyn als die Sonnenwärme. Wäre der Vorgang so, wie man gewöhnlich ihn darstellt, müfste gerade das Gegentheil von dem geschehen, was geschieht, d. h. es müfste an frei liegenden Orten, *wohin niemals der Schatten von Bäumen und Sträuchern gelangt*, der Schnee schneller verschwinden, als an den *von diesen Pflanzen beschatteten Orten*, und man würde nicht den wissenschaftlichen Skandal erleben, dort eine gröfsere Wirkung zu sehen, wo die Ursache geringer ist. Die Erklärung, welche die gewöhnliche Theorie der strahlenden Wärme von diesen Thatsachen giebt, ist also nicht zulässig, sagt Hr. Fusinieri.

Ich räume ein, dafs das Thauen des Schnees durch Wirkung strahlender Wärme proportional mit der Intensität der auffallenden Strahlen wachsen müsse; auch gebe ich zu, dafs die directe Sonnenwärme um vieles intensiver sey, als die Wärme, welche von den unter ihrem Einflufs erhitzten Zweigen und Stämmen der Bäume ausstrahlt. Allein, um mit Recht behaupten zu können, dafs bei den beobachteten Erscheinungen die Wirkung gewissermafsen im umgekehrten Verhältnifs zur Ursache stehe, müfste man zuvörderst beweisen, dafs der Schnee die directen Sonnenstrahlen eben so gut absorbire, als die von den erhitzten Pflanzentheilen ausgesandten. Im entgegengesetzten Fall, wenn die letzteren Strahlen viel leichter verschluckbar wären, als die ersteren, würde kein Widerspruch da seyn, vielmehr würde die geringere Wirkung der intensiveren Strahlen eine natürliche Folge ihrer geringeren Absorptionsfähigkeit seyn. Der Irrthum des Hrn. Fusinieri entspringt daraus, dafs

er noch mit Leslie und Rumford annimmt, alle Arten strahlender Wärme werden mit gleicher Kraft von den Körpern absorbirt, wogegen unsere Versuche zeigen, dafs das Absorptionsvermögen nach Beschaffenheit der Wärmestrahlen sehr ungleich ist.

Um eine ähnliche Thatsache als die jetzt besprochene hervorzubringen, befreite ich meine thermo-elektrische Säule von ihrem gewöhnlichen Kienrufs-Ueberzug, strich sie mit Bleiweifs an, und verschlofs sie, nachdem ich sie mit zwei Röhren versehen hatte, an einem Ende, während ich auf das andere die durch eine Linse concentrirten Strahlen einer Lampe fallen liefs. Das mit der Säule verknüpfte Galvanometer zeigte nun eine constante Ablenkung von 15°. Nachdem ich dicht neben der Säule ein dickes Blatt dunkelgrauen Papiers in die Bahn der Strahlen eingeschaltet hatte, nahm alsbald die Ablenkung zu, und nach einigen Minuten blieb sie auf 33°,5 stehen.

Hier haben wir also einen durch Wärmestrahlung erhitzten Körper, der die doppelte bis dreifache Wirkung der directen Strahlen ausübt [1]). Allein dieser Vorgang ist nach dem, was wir zuvor gesagt, mit der gröfsten Leichtigkeit zu begreifen.

1) Daraus, dafs hier eine Flamme gebraucht worden, darf man nicht folgern, dafs die Erscheinung das Daseyn von Licht erfordere; denn, wenn man die Wärmestrahlen vor ihrer Anwendung durch ein vollkommen schwarzes Glas gehen läfst, eine Operation, welche sicher alles begleitende Licht fortnimmt, giebt die Einschaltung des Papiers noch eine bedeutende Vergröfserung der galvanometrischen Ablenkung. In der That gab diese *dunkle Strahlung*, welche für sich eine Ablenkung von 10° bis 11° hervorbrachte, eine von 18° bis 19°, nachdem sie von dem dunkelgrauen Papier absorbirt und darauf gegen die weifs angestrichene Säule gesandt worden war. Dieser Versuch, den ich mit gröfster Leichtigkeit vor Personen wiederholt habe, die ihn zu sehen wünschten, ist hinreichend, um die Theorien, durch welche man das vorliegende Phänomen und verwandte Thatsachen mittelst einer Umwandlung des Lichts in Wärme zu erklären gesucht hat, gänzlich über den Haufen zu werfen.

Theilen wir die unmittelbar zur thermo-elektrischen Säule gelangenden Strahlen in 100 gleiche Theile, und nehmen an, dafs 10 dieser Theile absorbirt, die übrigen aber durch Reflexion zurückgesandt werden. Wenn das eingeschaltete Papierstück, nachdem es seinerseits durch die Wärmequelle erwärmt worden ist, nur 25 Theile Wärme zur Säule sendet, und von diesen 25 Theilen nur 5 reflectirt und 20 absorbirt werden, so ist klar, dafs die vom Papier ausgesandte Wärme, obwohl um drei Viertel schwächer als die directe Wärme der Quelle, dennoch die wirksame Seite der Säule doppelt so stark erwärmen, und folglich eine doppelt so intensive Wirkung hervorbringen wird.

Allein hat wirklich der Schnee, wie das Bleiweifs, die Eigenschaft, die verschiedenen Arten von strahlender Wärme in ungleicher Menge zu absorbiren? Die folgenden Versuche mögen diese Frage beantworten [1]).

An einem Wintertage, da die Temperatur $-2^{\circ},5$ C., der Himmel bewölkt, die Luft ruhig und der Boden frisch mit Schnee bedeckt war, stellte ich die wie gewöhnlich geschwärzte thermo-elektrische Säule in meinem Zimmer auf. Von einer Seite näherte ich eine Argand'sche Lampe, von der andern eine gekrümmte Kupferplatte, die von hinten durch eine Weingeistlampe bis 400° C. erhitzt wurde. Jede Seite der Säule war also einer der beiden Wärmequellen zugewandt, so dafs die beiden Wärmewirkungen einander zu compensiren trachteten, und ich näherte nun die schwächere Wärmequelle, bis der Galvanometerzeiger sich auf dem Nullpunkt der Theilung hielt.

1) Die Versuche über den Schnee sind genommen aus einer seit lange angefangenen, aber noch nicht beendigten und ziemlich ausgedehnten Arbeit über das Absorptions- und Emissionsvermögen der Körper überhaupt; ich veröffentliche sie hier einzeln, weil sie mir die von Hrn. Fusinieri aufgeworfene Frage vollständig zu beantworten scheinen.

Hierauf nahm ich eine Kupferröhre, von gleichen Dimensionen mit der Säule, und, wie sie, versehen mit einem Stiel zur Einfügung in ein und dasselbe Gestell. Die an beiden Enden offene Röhre hatte inwendig eine gegen die Axe senkrechte Scheidewand, welche sie in zwei Zellen theilte; in jede derselben brachte ich recht reinen Schnee bis zu einer Höhe, die ungefähr der Mitte der Länge des thermo-elektrischen Bündels entsprach.

Nun nahm ich die nach eben beschriebener Art zwischen der Argand'schen Lampe und der erhitzten Kupferplatte angebrachte Säule von ihrem Gestell, und setzte statt ihrer die erwähnte Röhre darauf. Beide darin enthaltene Portionen Schnee waren nun der Wirkung einer Wärmequelle ausgesetzt, und an dem Ort, wo sich die entsprechenden Schneeschichten befanden, hatten beide Wärmestrahlungen eine gleiche Intensität. Allein der Schnee, welcher sich in der gegen das bis 400° erhitzte Kupfer zugewandten Zelle befand, schmolz schneller als der in der anderen Zelle. Ich lud den Apparat auf's Neue mit Schnee und setzte ihn wieder auf das Gestell der Säule, dabei die Zelle, welche vorhin gegen die erhitzte Platte gekehrt war, der Lampe zuwendend; auch jetzt noch geschah die Schmelzung rascher auf Seite der Platte, und so verhielt es sich bei allen Wiederholungen des Versuches. Im Durchschnitt bedurfte es zum Verschwinden des Schnees auf Seite der Lampe 9,5 Minuten, und auf Seite des 400° C. heifsen Kupfers 4 Minuten.

Dieser Versuch zeigt mit gröfster Evidenz, dafs die Wärmestrahlen verschiedener Abkunft vom Schnee so gut wie vom Bleiweifs ungleich absorbirt werden. Jetzt noch zwei andere Versuche derselben Art, welche keinen Thermomultiplicator erfordern, und bald ganz dieselben, bald ganz entgegengesetzte Resultate liefern, als Hr. Fusinieri angiebt.

Nachdem ich ein cylindrisches Gefäfs mit feinem und

frisch gefallenem Schnee bis über den Rand angefüllt hatte, strich ich den Ueberschufs mit einer Holzleiste ab, so dafs der Schnee eine recht ebene Oberfläche bekam. Darauf stellte ich diese Oberfläche senkreckt und liefs die Strahlen einer Argand'schen Lampe darauf fallen, nachdem vor der Mitte der Schneefläche, ganz dicht neben derselben, eine kleine, sehr dünne und auf beiden Seiten mit Kienrufs überzogene Pappscheibe aufgehängt worden war. Die Strahlen der Lampe schossen demnach zum Theil auf diese Scheibe, zum Theil auf den Schnee. Alsbald entstand hinter der Scheibe eine Höhlung in der ebenen Fläche, und nach einer Viertelstunde hatte dieselbe in der Mitte schon eine Tiefe von 3 bis 4 Linien erlangt.

Nun versetzte ich den Apparat wieder in die ursprünglichen Umstände, blofs statt der Lampenflamme das 400° heifse Kupfer nehmend. Die Erscheinungen geschahen nun in umgekehrtem Sinn, d. h. das Schmelzen des Schnees war dort, wo er von den directen Strahlen getroffen ward, reichlicher als hinter dem Scheibchen, so dafs sich in der Mitte statt der Vertiefung eine Erhöhung bildete. Eine gewisse Stärke der einfallenden Wärme ist also nicht hinreichend, um auf den durch die Scheibe geschützten Theil der Fläche die gröfsere Wirkung hervorzubringen; es bedarf dazu auch jener eigenthümlichen, der Sonnenwärme analogen Beschaffenheit der Wärmestrahlung, welche, wie diese, in der Regel von Licht begleitet ist, jedoch dasselbe nicht nothwendig erfordert.

Wenn man die Schlüsse, welche ich zuvor bei Gelegenheit des Versuchs mit dem vor der geweifsten Säule aufgestellten grauen Papier auseinandergesetzt, recht verstanden hat, so bietet die Erklärung dieser Unterschiede im Schmelzen keine Schwierigkeit dar.

Im ersten Fall sendet die erhitzte Pappscheibe Strahlen gegen das Gefäfs, die weit verschluckbarer sind als

die directen der Wärmequelle, und daraus folgt, daſs dort, wo der Schatten der Scheibe hinfällt, eine gröſsere Menge Schnee geschmolzen wird als anderswo, ungeachtet zum ersteren Ort eine geringere Menge Wärme gelangt. Im zweiten Fall, wo die Quelle und, unter deren Einfluſs, die erwärmte Pappscheibe fast ganz absorbirbare Strahlen aussenden, kann die Scheibe nur die Wirkung der directen Strahlung vermindern, und daher die Schmelzung an dem geschützten Ort nur geringer machen.

Aus allem diesen schlieſsen wir, daſs das beschleunigte Schmelzen des Schnees um Pflanzen, statt mit den gegenwärtigen Theorien von der strahlenden Wärme im Widerspruch zu stehen, wie Hr. Fusinieri behauptet, im Gegentheil nur eine einfache Folgerung von denselben ist [1]).

Vielleicht dürften dem eben Gesagten noch einige Erläuterungen hinzuzufügen seyn, um kleine Einzelheiten dieses Phänomens verständlich zu machen, die alle übrigens durch die Hauptthatsache und einige Nebenumstände erklärlich werden.

Fragte man z. B. warum nicht, auſser der Kraft der Sonnenstrahlen, die erhöhte Temperatur der Luft zum beschleunigten Schmelzen des Schnees um Bäume und andere auf dem Felde stehende feste Körper beitrage, so würde der Grund dazu leicht in dem Umstand zu finden seyn, daſs diese Körper die eigene Strahlung der Schneeschichten gegen den Himmel verhindern. Dadurch

1) Es scheint aber doch hiebei die Annahme nothwendig, daſs durch den Act der Absorption die Qualität der Wärmestrahlen verändert werde, so daſs die von einem im Sonnenschein erwärmten Körper ausgesandten Strahlen absorptionsfähiger seyen, als die auf ihn eingefallenen. Sonst würden, um bei den S. 361 gewählten Beispiele stehen zu bleiben, von den 25 Strahlen, die das erwärmte Pappstück aussendet, nicht 20 absorbirt werden können, sondern nur 10, d. h. so viel als schon von den 100 einfallenden absorbirt worden wären.
P.

werden diese Schichten nahe auf dem Schmelzpunkt erhalten, während die Schichten auf den unbeschützten Stellen vermöge der nächtlichen Strahlung in ihrer Temperatur auf mehre Grade unter Null herabsinken, und deshalb viel weniger geeignet sind, unter Wirkung des umgebenden Mittels flüssig zu werden.

Mit derselben Leichtigkeit erklärt sich, warum der Einfluſs der Pflanzen noch bei ganz bedecktem Himmel und einer Lufttemperatur unter Null merkbar ist; denn die diffuse Sonnenwärme besitzt hinsichtlich der Transmission und Absorption durchaus dieselben Eigenschaften als die directe Wärme, und sie muſs daher, bis auf die Intensität, ganz dieselben Wirkungen hervorbringen.

Betrachtet man die Wirkung einer lang fortgesetzten Wärmestrahlung auf eine Reihe von Körpern mit gleichem Absorptionsvermögen, so sieht man, daſs die, welche eine geringere Masse besitzen, sich schneller erwärmen und früher als die übrigen auf den Wärmegrad gelangen, welchen der Zustand der Oberflächenschichten, die Stärke der einfallenden Schichten, der Druck und die Temperatur der Luft zulassen; und erwägt man, daſs die Wirkung der directen oder diffusen Sonnenwärme den ganzen Tag anhält, so findet man darin leicht die Ursache der verschiedenen Grade des Schmelzens um Stämme von verschiedener Dicke; Grade, welche weit entfernt den Massen proportional zu seyn, wie es der Fall seyn müſste, wenn diese Körper vor der Einpflanzung in den Schnee auf dieselbe Temperatur gebracht wären, vielmehr, innerhalb gewisser Gränzen, dem umgekehrten Verhältniſs der Durchmesser folgen.

Indeſs wollen wir nicht in die Entwicklung längst bekannter Theorien eingehen; der Zweck dieser Mittheilung war bloſs, eine besondere Anwendung der neuerlich in die Wärmelehre eingeführten allgemeinen Principien dem Urtheile der Academie vorzulegen.

XIV. *Giebt es Irrlichter? — Schreiben vom Hrn. Prof.* **Bessel** *an den Herausgeber.*

Königsberg, 25. Mai 1838.

— Da neuere Wahrnehmungen sogenannter Irrlichter nicht bekannt geworden sind, so wünschten Sie, mein hochgeehrter Freund, eine Nachricht, welche ich von einer, von mir selbst gesehenen Erscheinung dieser Art ertheilen kann, in Ihre Annalen aufzunehmen. — Diese Erscheinung habe ich am 2. December 1807, früh Morgens, in einer völlig trüben und windstillen Nacht, in welcher von Zeit zu Zeit ein schwacher Regen fiel, wahrgenommen. Sie bestand aus zahlreichen Flämmchen, welche über einem, an vielen Stellen mit stehendem Wasser bedeckten Grunde entstanden, und, nachdem sie einige Zeit geleuchtet hatten, wieder verschwanden. — Die Farbe dieser Flämmchen war etwas bläulich, ähnlich der Farbe des verbrennenden, aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure gewonnenen unreinen Wasserstoffgases. — Ihre Lichtstärke mufs unbeträchtlich gewesen seyn, da ich nicht bemerken konnte, dafs der Grund, über welchem ein einzelnes Flämmchen brannte, merklich erleuchtet worden wäre, oder dafs ihre oft grofse Zahl eine merkliche Helligkeit verbreitet hätte. Bestimmtere Angaben der Lichtstärke kann ich nicht machen, da die Dunkelheit der Nacht einer Schätzung der Entfernung der einzelnen Flämmchen jede Sicherheit raubte; einige, die sich durch gröfsere Lichtstärke vor anderen auszeichneten, wurden für sehr nahe, vielleicht 15 bis 20 Schritte entfernt gehalten, aber ich bin nicht im Stande die Richtigkeit dieses *Urtheils* zu vertreten. — Ueber die Zahl der gleichzeitig sichtbaren Flämmchen und über die Dauer ihres Brennens kann ich, weil

sie, der Natur der Sache nach, sehr veränderlich waren, nichts einigermafsen Bestimmtes angeben; die unbestimmten Angaben *Hunderte* für die Zahl, und eine *Viertel-Minute* für die Dauer, können beide vielleicht einigermafsen anschaulich machen. Oft blieben die Flämmchen in unveränderter Stellung; oft nahmen sie eine Bewegung in horizontaler Richtung an, welche gewöhnlich zahlreiche Gruppen derselben gleichzeitig erfuhren. Ich erinnere mich, dafs Einer der Gegenwärtigen die bewegten Flämmchengruppen mit scharenweise ziehenden Wasservögeln verglich; ich führe auch diesen, ohne Zweifel nicht ganz treuen Vergleich an, weil er zur Versinnlichung der Erscheinung beitragen mag.

Ich halte eine Beschreibung der Oertlichkeit der Erscheinung für nöthig. Sie ereignete sich in einer Gegend der grofsen Moore des Herzogthums Bremen, welche $1\frac{1}{4}$ bis 2 Meilen, nordöstlich, von dem Amte und der ehemaligen Sternwarte *Lilienthal* entfernt liegt. Durch diese Gegend fliefst das Flüfschen *Wörpe*, auf welchem ich mich, auf einem Kahne, befand. Dieses Flüfschen nähert sich einer durch das Moor geführten, etwa eine Meile weit fortgehenden Landstrafse, welcher entlang das zu den älteren Moor-Colonien gehörige Dorf *Wörpedorf* angelegt ist. Auf dem Grunde zwischen der Strafse und dem Flusse, auf welchem die Irrlichter erschienen, haben die Moor-Colonisten vielen Torf gegraben, wodurch der Boden uneben und der Ansammlung des Wassers günstig geworden ist. Die abgegrabenen Stellen fangen neben dem Flusse an, und erstrecken sich über einen gröfseren oder geringeren Theil des Raumes zwischen diesem und der Landstrafse; wie weit sie sich im Jahre 1807 ausdehnten, kann nicht im Allgemeinen angegeben werden, weil sie unregelmäfsig begränzt waren; dafs sie sich beträchtlich über 100 Ruthen weit von dem Flusse erstreckt haben sollten, glaube ich nicht, sowohl nach dem Zeugnisse des Gedächtnisses, welches mir diese Stelle

des Moores (welche ich oft am Tage besucht habe) noch ziemlich lebhaft vergegenwärtigt, als nach dem Zeugnifs der Pape'schen Karte, welche zeigt, dafs die Entfernung der Wörpe von der Landstrafse, an der Stelle von welcher ich rede, ihren Krümmungen zufolge, zwischen 120 und 250 Ruthen wechselt. Die abgegrabenen Stellen erstrecken sich aber nie bis an die Landstrafse; die Irrlichter schienen nie das hohe Moor zu ersteigen, sondern sich nur in dem abgegrabenen zu zeigen und zu bewegen. Obgleich ich keine bestimmte Angabe über ihre Entfernung machen kann, so geht, aus dieser Beschreibung der Oertlichkeit, doch eine Gränze für dieselbe hervor.

Die Ruderer des Kahns, auf welchem ich mich befand, befuhren den Flufs gewöhnlich bei Nacht, indem sie ihn zur Ueberbringung ihres Torfs nach Bremen benutzten, wo sie die Marktzeit nicht verfehlen durften. Sie betrachteten die Erscheinung als etwas Gewöhnliches, und waren weit entfernt, davon überrascht zu seyn. Falls die Beschaffenheit des Bodens, in den verflossenen 30 Jahren, nicht wesentliche Aenderungen erfahren hat, so ist kaum zu bezweifeln, dafs man die Irrlichter an der bezeichneten Stelle noch häufig sehen wird. Vielleicht veranlafst diese Beschreibung, von dem nahen, wissenschaftlichen Bremen aus, eine Expedition nach dem Moore, deren Zweck es ist, die Bedingungen, unter welchen die Irrlichter erscheinen, und ihre Beschaffenheit näher zu erforschen. Als Zeugnifs von ihrem wirklichen Vorkommen wird das Gegenwärtige hinreichen.

1838. ANNALEN №. 7.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Untersuchung einiger Säuren, welche mit Schwefelsäure aus organischen Stoffen gebildet werden;* von J. J. *Berzelius.*

(Aus den *Kongl. vetensk. acad. Handlingar,* vom Verfasser übersandt.)

Nachdem die Untersuchungen über die Natur des Aethers es vollständig bewiesen zu haben scheinen, dafs dieser Körper einige, wenn nicht gar alle den Basen zukommenden Eigenschaften besitzt, und auf seine Weise mit Säuren zu sowohl neutralen als sauren, den Salzen ähnlichen Körpern verbunden werden kann, ergiebt sich als Folge, dafs das, was wir längst unter den Namen Weinschwefelsäure, Phosphorschwefelsäure u. s. w. kennen, doppelt-schwefelsaurer, phosphorsaurer u. s. w. Aether (oder, wie wir es jetzt zu nennen pflegen, Aethyloxyd) ist, welcher zur Bildung neutraler Verbindungen mit anderen Basen eine ähnliche Neigung hat als z. B. das saure weinsaure Kali, die eisenhaltige Blausäure, oder die Verbindung des Eisencyanürs mit Cyanwasserstoffsäure u. s. w., wobei neutrale Doppelsalze entstehen, wenn der zuvor nicht neutralisirte Theil der Säure mit einer anderen Basis gesättigt wird. Weinschwefelsaures Kali ist dann nichts anderes als ein Doppelsalz, nämlich schwefelsaures Aethyloxyd-Kali. Zwischen dem Aether und anderen Basen herrscht indefs der Unterschied, dafs der erstere, sobald er einmal aufser dem Verbindungszustand dargestellt ist, als Aether, keine basischen Eigenschaften besitzt und keine freie wasserhaltige Säure sättigt. Dieser Umstand kann mehren Ursachen zugeschrieben werden, unter denen die richtige zu finden nicht leicht ist. Es kann davon herrühren, dafs die Verwandt-

schaft des Aethers zu Säuren zu schwach ist, um diese von ihrem Wasser zu trennen, welches letztere dagegen mit Hülfe der Wärme den Aether aus der Weinschwefelsäure abscheidet. Es kann auch möglicherweise daraus entspringen, dafs Aether und Aethyloxyd gar nicht dieselben Körper sind, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung haben; eine Idee, welche schon Couërbe aufzustellen gesucht hat. Mag es sich indefs hiemit verhalten wie es wolle, so sieht man doch ein, dafs die Abneigung des Aethers zur Verbindung mit Säuren bei directer Zusammenmischung nichts beweist gegen die Basen-Natur eines Körpers, welchen wir Aethyloxyd nennen. Es entsteht natürlicherweise aber dann die Frage: ob alle die Säuren, welche durch Verbindung eines organischen Körpers mit einer unorganischen oder vielleicht auch organischen Säure entstehen, als saure Salze eines den Basen gleichgearteten Körpers betrachtet werden müssen?

Vergleichen wir die bisher untersuchten Säuren dieser Art, deren sehr wenige sind, so entdecken wir darunter solche, von denen sich bestimmt sagen läfst, dafs das Verhalten nicht so ist. Eine solche ist von Mitscherlich entdeckt, untersucht und beschrieben worden, unter dem Namen *Benzoëschwefelsäure*. Sie besteht im wasserhaltigen Zustand aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. Benzoësäure und einer nicht bestimmten Anzahl Atome Wasser. Es würde kein Widerspruch darin liegen, die Benzoësäure hier als Basis zu betrachten und die Zusammensetzung der Säure als $\ddot{\mathrm{Bz}}\dddot{\mathrm{S}}+\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$ auszudrücken, worin denn das Wasser gegen ander oxydirte Basen ausgetauscht würde. Allein so verhält es sich nicht: sie sättigt nämlich 2 At. Basis, und enthält also in ihrem wasserhaltigen Zustande vermuthlich 2 Atome Wasser. Die Benzoësäure hat also durch ihre Gegenwart keine Veränderung in dem Sättigungsvermögen der Schwefelsäure hervorgebracht; sie hat blofs die Eigenschaften der

Säure und deren Salze geändert, und ist mit ihr auf eine solche Weise verbunden, daſs sie, so viel wir wissen, durch keinen anderen sauren oder basischen Körper ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann, wobei ihre Zersetzung der Umstand zu seyn scheint, welcher den Zusammenhang mit der Schwefelsäure aufhebt. Vergleichen wir nun die *Weinschwefelsäure* mit der Benzoëschwefelsäure, so zeigen sich in dem Verhalten derselben bestimmte und wesentliche Unterschiede.

1) In der Weinschwefelsäure sättigt die Schwefelsäure nur halb so viel Basis, als sie für sich sättigen würde. In der Benzoëschwefelsäure ist ihr Sättigungsvermögen unverändert. 2) Ein weinschwefelsaures Salz, warm mit einem Ueberschuſs von Basis behandelt, wird in schwefelsaures Salz verwandelt, während das Aethyloxyd sich abscheidet, und sich selten in der Eigenschaft als Aether, sondern gewöhnlich als Alkohol zeigt. Ein benzoëschwefelsaures Salz mit einem Ueberschuſs an Basis behandelt, unter Umständen, die nicht die Benzoësäure zerstören, giebt dagegen keine Spur von schwefelsaurem Salze. Die Benzoëschwefelsäure enthält also keinen Körper, welcher durch eine Basis ersetzt werden kann. 3) Weinschwefelsäure giebt keine sauren oder wenige basische Salze; Benzoëschwefelsäure bringt beide Arten hervor.

Aus dem Angeführten ist also klar, daſs diese beiden Säuren als Prototypen zweier verschiedenen Klassen von zusammengesetzten Säuren angesehen werden können. Die eine derselben bildet, wie die Weinsäure, saure Salze, welche die eine Hälfte der Säure durch einen organischen Körper, als Basis, gesättigt enthalten, und, wenn die zweite Hälfte durch eine andere Basis genau gesättigt wird, ein Doppelsalz beider Basen bilden, allein durch einen Ueberschuſs der letzten Base einen entsprechenden Theil der organischen Base abgeben und in ein einfaches Salz mit der Säure übergehen. Von solcher

Art sind die Säuren, welche vom Aethyloxyd, Methyloxyd (Holzäther), Glycerin und anderen noch nicht recht bekannten Körpern hervorgebracht werden. Die andere Klasse enthält keinen basischen Körper, das Sättigungsvermögen der Säure ist darin unverändert, und die Säure kann mit gewissen Basen saure oder basische Salze bilden. Zu dieser Klasse gehört von den bekannten Säuren nur eine mit Sicherheit, nämlich die schon als Prototyp angeführte.

Hiebei entsteht nun die Frage: Sind alle die Säuren, in denen das Sättigungsvermögen der Schwefelsäure auf die Hälfte zurückgeführt ist, solche, welche als saure Salze eines den Basen analogen organischen Körpers angesehen werden müssen?

Liebig's Untersuchungen über die *Isaethionsäure* haben gezeigt, dafs das Verhalten möglicherweise anders erklärt werden kann, und dafs es Fälle giebt, in welchen die Schwefelsäure die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren zu haben scheint, in Wirklichkeit aber auf Unterschwefelsäure reducirt worden ist, die also ihr Sättigungsvermögen unverändert behalten hat. Wir wollen nun einige der Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Stoffen durchgehen, um diesen Punkt zu untersuchen, weil es theoretisch von Wichtigkeit wäre, wenn man beweisen könnte, dafs die Schwefelsäure in dem Falle, wo sie mit einem organischen, durch Basen nicht auszutreibenden Körper verbunden ist, und defsungeachtet die Hälfte ihres Sättigungsvermögens verloren zu haben scheint, auf Unterschwefelsäure reducirt worden sey.

1) Isaethionsäure.

Diese, von Magnus entdeckte Säure giebt, nach dessen Versuchen, wenn sie in der Wärme mit Kali übersättigt wird, keinen Aether oder Alkohol, und erzeugt also auf diese Weise kein schwefelsaures Salz.

Sie hat indefs genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Sättigungsvermögen, wie die Weinschwefelsäure. Daraus folgt unstreitig, dafs die einzelnen Atome darin auf eine andere Weise gepaart sind, wie in der Weinschwefelsäure. Liebig hat zu beweisen gesucht, dafs sie, statt Schwefelsäure, Unterschwefelsäure enthalte. Er beweist diefs durch folgenden Versuch: Er vermischt isaethionsaures Kali mit Kalihydrat, trocknet das Gemenge ein und erhitzt es bis zur anfangenden Zerstörung des organischen Stoffs. Wird dann die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Salzsäure in Ueberschufs behandelt, so entwickelt sich schweflige Säure, besonders, wenn die Masse erhitzt wird. Dasselbe ist der Fall beim unterschwefelsauren Kali, nicht aber beim weinschwefelsauren Kali, und daher sieht Liebig es als einen Beweis an, dafs die Isaethionsäure Unterschwefelsäure enthalte. Da aber dann das Uebrige vereinigt seyn mufs mit dem einen, von der Schwefelsäure abgegebenen Atom Sauerstoff, so stellt er sich vor, dafs, bei Bildung der Säure, ein Doppelatom Wasserstoff des Aethyloxyds sich mit einem Atom Sauerstoff der Schwefelsäure vereinige, und dadurch eine untrennbare Verbindung von 1 Atom Wasser, 1 At. eines organischen Körpers, $=C^4 H^8 O$, und 1 At. Unterschwefelsäure entstehe. Diese Säure würde dann, abweichend von andern wasserhaltigen Säuren, die Eigenschaft besitzen, dafs sie bei ihrer Verbindung mit Basen das Wasser behält, welches er bei einer Temperatur über 300° C. vergebens von ihr auszutreiben suchte. Diese Thatsache scheint der theoretischen Ansicht nicht günstig zu seyn. Gewifs kann Wasser von Salzen bei einer 100° übersteigenden Temperatur zurückgehalten werden; allein diese Fälle sind selten, und gelten nicht für alle Salze, welche eine Säure geben kann. Die Kalisalze geben in der Regel ihr Wasser leicht ab. Das isaethionsaure Kali verliert kein Wasser eher als es, bei 400° C., anfängt zersetzt zu wer-

den, und daraus darf man wohl mit einiger Sicherheit schliefsen, dafs das alsdann fortgehende Wasser nicht fertig gebildet vorhanden war, sondern erst bei der Temperatur, die es austrieb, gebildet wurde. Versucht man nun die Zusammensetzungsweise der Säure zu erklären, so ergiebt sich, dafs sie bestehen müsse aus 1 At. Unterschwefelsäure und 1 Atom Aethyl-Bioxyd, oder, wie wir's nennen können, Aethylsuperoxyd, welches sich nicht, wie das Aethyloxyd, als Basis mit Säure verbindet. Die isaethionsauren Salze wären folglich Verbindungen von einem Atom unterschwefelsauren Salz mit einem Atom Aethylbioxyd.

Um durch eigene Versuche zu ermitteln, in wiefern die Isaethionsäure wirklich isomer sey mit der Weinschwefelsäure, zerlegte ich ihr bei 150° C. getrocknetes Barytsalz, und bekam daraus die Menge Barytsalz, welche eine solche Zusammensetzung voraussetzt. Magnus's und Liebig's Angabe, dafs die Isaethionsäure isomer sey mit der Weinschwefelsäure, ist also vollkommen richtig.

Inzwischen bleibt noch zu beweisen, dafs das von Liebig durch Behandlung mit Kali erhaltene Resultat wirklich den daraus gezogenen Schlufs rechtfertige. Liebig stützt sich auf den Umstand, dafs das weinschwefelsaure Kali nicht dasselbe Resultat giebt; aber diefs beweist nicht, was es beweisen soll, denn das Aethyloxyd geht in Form von Alkohol fort, ohne dafs es zerlegend auf das schwefelsaure Kali einwirken kann. Der Versuch müfste mit einem Körper geschehen, welcher zurückbleibt, und zerstört wird, ohne sich zu verflüchtigen.

Um hiebei einige Gewifsheit zu erlangen, dafs nicht bei einer gewissen Temperatur ein mit Kalihydrat und einem nicht flüchtigen organischen Körper gemengtes schwefelsaures Kali einander unter Bildung von schwefligsaurem Kali zersetzen, was wohl möglich wäre, löste ich schwefelsaures Kali und Seife in Aetzkalilauge auf, dunstete das

Gemenge zur Trockne ein, und erhitzte es, bis der gröfste Theil der fetten Säuren zerstört war. Als die schwarzgraue Salzmasse in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt wurde, entwickelte sich Kohlensäuregas und ein erstickender saurer Geruch, ein solcher, wie man bei Crell's Fettsäure erhält, welcher als ein mit Salzsäure verunreinigtes scharfes Product der trocknen Destillation von Oelen (Brandes's *Acrolein*) angesehen wird; allein keine Spur von schwefligter Säure war zu entdekken, selbst als die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wurde.

Der Versuch wurde noch einmal angestellt, nur Zukker statt der Seife zugesetzt, und die Hitze unterhalten, bis das durch Einflufs des Kali gebildete *Humin* [1]) gröfstentheils zerstört worden war. Die halbflüssige Masse löste sich nach dem Erkalten mit brauner Farbe in Wasser, und Schwefelsäure fällte daraus Humin, welches beim Kochen zusammenbackte, aber es entwickelte sich keine schweflige Säure, weder in der Kälte noch bei fortgesetztem Kochen. Darnach scheint es also, als lasse sich schwefelsaures Kali durch Erhitzung mit Kalihydrat und nicht flüchtigen brennbaren Stoffen nicht in schwefligsaures zerlegen, sondern als halte es sich unverändert, bis es in höherer Temperatur auf ein Mal in Schwefelkalium übergeht. Es ist bekannt, dafs schwefligsaures Kali bei starker Erhitzung auf gleiche Weise in ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium verwandelt wird, und dafs schwefelsaures Kali, in schwacher Auflösung und in einem bedeckten Gefäfs, allmälig von organischen Stoffen reducirt wird, nicht zu schwefligsaurem Kali, sondern zu Schwefelkalium.

Diese Umstände geben also Liebig's Versuchen

1) Ich habe geglaubt, dafs der unrichtig gewählte Name *Ulmin* aufgegeben werden müsse. Statt dessen habe ich in der französischen Ausgabe meines Lehrbuchs die Benennung *Géine* angewandt; allein später auch diese gegen *Humin* vertauscht, weil der Stoff der Hauptbestandtheil des *Humus* ist.

viel Gewicht und scheinen zu beweisen, dafs, so oft der Rückstand, bei Uebergiefsung mit Salzsäure, schweflige Säure giebt, diese Säure oder Unterschwefelsäure wirklich in der untersuchten Verbindung enthalten war.

2) Benzinschwefelsäure.

Unter diesem Namen hat Mitscherlich eine Säure beschrieben, welche aus $C^{12}H^{10}+S^2O^5$ besteht. Man würde sie ohne Bedenken Benzid-Unterschwefelsäure nennen, und als zusammengesetzt aus 1 At. Benzid [1]) und 1 At. Unterschwefelsäure betrachten können, wenn nicht Mitscherlich noch einen anderen Körper entdeckt hätte, bestehend aus $C^{12}H^{10}+SO^2$, welchem die Eigenschaften einer Säure fehlen, und welchen er Sulfobenzid nennt. Es ist klar, dafs die Säure auch als zusammengesetzt aus 1 At. von diesem Körper und 1 At. Schwefelsäure betrachtet werden kann, und dann Sulfobenzidschwefelsäure genannt werden mufs. Es ist für jetzt nicht möglich durch Versuche zu bestimmen, welche dieser Ansichten die richtigere sey. Welche von ihnen man indefs auch wählen möge, so ist doch klar, dafs die darin befindliche Säure ihr Sättigungsvermögen unverändert behalten hat [2]). Sie gehört also offenbar zu derselben Klasse von Säuren, wie die Benzoëschwefelsäure.

Dadurch, dafs der mit der Säure verbundene organische Körper in der Benzid-Unterschwefelsäure keinen Sauerstoff enthält, ist das Resultat klar. Enthielte die Säure z. B. $C^{12}H^{10}O+\dddot{S}$, so würde hier, wie bei der Isaethionsäure, keine Sicherheit vorhanden seyn, denn

1) Hinsichtlich der Ideen über einen Körper, welcher Benzid genannt wird, mufs ich auf mein Lehrbuch der Chemie, Bd. VI, S. 185 (Cassel 1836), verweisen.

2) Das wasserfreie Kupfersalz z. B. ist nämlich: $C^{12}H^{10}S^2O^5+\dot{C}u$. — S. Annal. Bd. XXXI S. 286. *P.*

die Säure könnte dann eben so gut als zusammengesetzt aus $C^{12}H^{10}+2\dddot{S}$ betrachtet werden. Aus diesem Grunde wählte ich zur Fortsetzung dieser Untersuchung die folgende Säure.

3) Naphthalinschwefelsäure.

Nach Faraday, der bekanntlich diese Säure entdeckt hat, besteht sie aus 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Naphthalin (20C+16H), und sättigt genau halb so viel Basis als die Schwefelsäure aufserhalb dieser Verbindung sättigen würde. Aufserdem fand Faraday noch eine kleine Portion einer anderen Naphthalinschwefelsäure, welche mit der vorhergehenden gleich zusammengesetzt zu seyn schien, aber darin von ihr abwich, dafs ihr Barytsalz viel schwerlöslicher in Wasser war, beim Abdampfen der Lösung leicht in Krystallen anschofs und beim Erhitzen verglimmte, statt dafs das andere Salz mit blauer Flamme verbrannte, weshalb Faraday das eine Salz *glowing* und das andere *flaming sulphonaphthalate of baryta* nannte. Da das Resultat seiner Untersuchung ihn zu der Annahme leitete, dafs Naphthalin und Schwefelsäure sich ohne Zersetzung verbinden, so untersuchte er nicht weiter, ob eine andere als diese beiden Säuren gebildet werde. Es ist indefs klar, dafs wenn die von ihm entdeckte Säure 1 At. Unterschwefelsäure statt 2 At. Schwefelsäure enthielte, auch andere Producte entstehen müfsten. Diefs ist auch der Fall, und daher will ich hier meine Versuche über die Bereitung dieser Säure anführen.

Bereitung der Naphthalinschwefelsäure. Faraday erhielt sie mit Naphthalin und concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure. Wöhler und Liebig haben gezeigt, dafs sie auch mit wasserfreier Schwefelsäure erhalten werden kann, und dabei sehr wenig wasserhaltige Schwefelsäure gebildet wird, so dafs man, bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt, nur eine unbedeutende Menge schwe-

felsauren Baryt bekommt. Ich habe beide Methoden versucht.

a) Mit wasserhaltiger Schwefelsäure. Das Naphthalin zu diesen Versuchen ward mit Wasser destillirt, getrocknet, geschmolzen und eine halbe Stunde lang in 100° C. erhalten, um es von Wasser zu befreien. Die Schwefelsäure wurde destillirt, und sodann eine Weile in einem Platingefäfs gekocht, um sie als von allem überflüssigen Wasser befreit ansehen zu können; sie wurde dann in eine Flasche mit Glasstöpsel gethan und darin erkalten gelassen. Das Naphthalin, welches in kleinen Portionen hineingeschüttet wurde, färbte sich auf der Oberfläche purpurroth, löste sich aber langsam. Darauf wurde die Säure im Wasserbade bis 100° C. erhitzt. Sobald das Naphthalin schmolz, löste es sich in der Säure und färbte diese gelbbräunlich roth. Von Entwicklung irgend eines Gasförmigen konnte keine Spur entdeckt werden, auch kein Geruch nach schwefliger Säure. Das Naphthalin wurde so lange zugesetzt, bis die Säure beim Eintröpfeln in Wasser nichts von demselben fallen liefs. Es zeigte sich gewifs immer eine geringe Trübung, aber diese schien nicht Naphthalin zu seyn. Sobald die Säure so viel Naphthalin gelöst hatte, dafs sie, nach halbstündiger Digestion, bei Verdünnung deutlich Naphthalin absetzte, hielt ich den ferneren Zusatz desselben für zwecklos. Die Säure wurde erkalten gelassen; sie theilte sich dabei nicht in zwei verschiedene Lagen, wie bei Faraday's Bereitungsmethode. Es war eine vollkommen klare, rothe, schleimige Flüssigkeit, ganz einer filtrirten Auflösung von rothem Sago in kochendheifsem Wasser ähnlich.

Bei Vermengung mit Wasser entwickelte sich wenig Wärme, und das Gemenge trübte sich von Naphthalin, welches in feinen Schuppen niederfiel. In der Wärme zerflofs es zu einem gelbbraunen Oel, welches beim Erkalten krystallinisch gestand. Aus der

erkalteten Lösung schoſs eine neue Portion von dem darin gelösten Naphthalin an. Die filtrirte klare Flüssigkeit war hell braungelb. Das auf dem Filter Gebliebene löste sich in geringer Menge in dem Waschwasser und trübte das zuvor Durchgegangene. Es wurde besonders aufgesammelt, und schien Naphthalin zu seyn, dessen Geruch es hatte; Ammoniak zog aber Naphthalinschwefelsäure aus und hinterlieſs Naphthalin ungelöst.

Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt in kleinen Portionen versetzt, bis alle Schwefelsäure gefällt war. Der schwefelsaure Baryt hatte einen schwachen Stich in's Rothe. Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde ferner mit kohlensaurem Baryt versetzt, wobei ein Theil des neugebildeten Salzes niederfiel und die Flüssigkeit so dick als eine Grütze wurde. Durch vollständiges Sättigen mit Baryt und Erwärmen löste sich das abgesetzte Salz zum gröſsten Theil wieder auf.

b) *Mit wasserfreier Schwefelsäure.* Bei dieser Bereitungsweise zeigten sich einige Ungleichheiten. Dabei entwickelt sich immer der Geruch von schwefliger Säure. Es ist ungewiſs, ob diese Entwicklung eine nothwendige Folge von der Bildung der Naphthalinschwefelsäure ist; sie kann herrühren von der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf schon gebildete Naphthalinschwefelsäure, eine Einwirkung, welche schwerlich verhindert werden kann. Indeſs zeigt sie sich auch, wenn man trocknes Naphthalinpulver neben einem offenen Gefäſs mit wasserfreier Schwefelsäure unter eine Glasglocke stellt. Nach drei Tagen hatte das Naphthalin ungefähr ein Drittel seines anfänglichen Gewichts gewonnen. Die Luft in der Glocke roch nach schwefliger Säure. Die Masse war roth, fest und rauchte als sie an die Luft kam, zum Beweis, daſs die gebildete Naphthalinschwefelsäure eine Portion Schwefelsäure aufgenommen hatte, die noch nicht zu dem unangegriffenen Naphthalin eindringen konnte. Bei Vermischung mit Wasser blieb viel

Naphthalin ungelöst, die Lösung war braunroth, und g
bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt, einen schw
rosenrothen schwefelsauren Baryt.

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure in vollkom trocknes Pulver von Naphthalin, auf die Weise, dafs m das Pulver in eine Vorlage legt, und die Säure, du Destillation bei ganz gelinder Wärme, tropfenweise h einleitet, so vereinigen sich beide mit Heftigkeit, u dabei sah ich einmal ein schwaches gelbliches Feuerph nomen ausbrechen, als ein Tropfen längs einem herv springenden Naphthalinschüppchen herabsank. Dieses wi vermieden, wenn man die Masse geschmolzen erhält, we die Säure dann sogleich einen Ueberschufs von Nap thalin antrifft. Die Masse wird erst roth und nach e ner Weile dunkelbraun. Bei dieser Gelegenheit mu man das Naphthalin in Ueberschufs anwenden, um de Bildung anderer Producte, als das beabsichtigte, zuvorzukommen, was indefs schwerlich ganz vollkommen erreicht werden kann. Die Masse wird in kochendem Wasser gelöst, wobei das Naphthalin schmilzt und auf der Flüssigkeit schwimmt, wo es nach dem Erkalten gesteht. Auch hier schiefst aus der erkaltenden sauren Flüssigkeit eine Portion Naphthalin an. Der durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhaltene schwefelsaure Baryt ist blafsroth. Die gesättigte Lösung ist eben so gefärbt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Baryt zum gröfsten Theil gefällt; er nimmt den Farbstoff mit sich und erhält dadurch einen Stich in's Rothe; die Flüssigkeit wird farblos. Weiterhin werden wir auf den den schwefelsauren Baryt färbenden Stoff zurückkommen. Er enthält gleichfalls eine eigene Säure.

Das ungelöste Naphthalin ist nicht weifs, sondern zieht sich in's Gelbe. Es enthält auch Producte von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin, auf welche wir weiterhin zurückkommen werden. Diese Producte werden bei Anwendung wasserhaltiger Schwe-

ure in weit geringerer Menge erhalten. Ihre Entung scheint also mit Sicherheit nicht nothwendig bei Bildung der Naphthalinschwefelsäure zu seyn.

Naphthalinschwefelsaurer Baryt. Wenn die farb- Säure auf's Neue mit kohlensaurem Baryt gesättigt die filtrirte Lösung abgedunstet wird, so schiefst, ohl bei fortgesetztem Abdunsten in gelinder Wärme, auch beim Erkalten der in der Wärme gesättigten ung, eine milchweifse, warzenförmige Masse an, welaller Zeichen einer regelmäfsigen Krystallform erngelt, und sich so wie es Faraday beschrieben vert. Wenn die letzte Mutterlauge endlich dem freiwiln Verdunsten ausgesetzt wird, setzt sie unaufhörlich selbe Masse ab und wird noch schleimiger. Abgegos- und eingetrocknet hinterläfst sie eine geringe Porn einer weifsen, durchscheinenden, gummiähnlichen sse, welche an der Luft, besonders wenn sie lange n Sonnenlicht getroffen wird, sich zuerst gelblich und nn braungelb färbt.

Blofs zu Ende meiner Versuche über die Bereitung r Naphthalinschwefelsäure glückte es mir, aus dem gelten schwefelsauren Baryt das von Faraday *glowing phonaphtalate of baryta* genannte Salz auszuziehen.

Um zu entscheiden, ob in dem Barytsalz das Naphlin in der Eigenschaft einer Basis die Hälfte der Schwesäure sättige, wie das Aethyloxyd in der Weinschwesäure, verwandelte ich einen Theil des naphthalinwefelsauren Baryts in Kalisalz, löste dieses sodann chend in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat, d kochte es längere Zeit damit in einem Destillationsäfs. Keine Spur von Naphthalin folgte den Wassernpfen, wogegen freies Naphthalin sich lange vor dem chen des Wassers mit dessen Dämpfen sublimirt. Beim kalten der Flüssigkeit schofs naphthalinschwefelsaures li unverändert wieder an, und in dem Gemenge konnte ne Spur von neugebildetem schwefelsauren Kali ent-

Naphthalin ungelöst, die Lösung war braunroth, und gab, bei Sättigung mit kohlensaurem Baryt, einen schwach rosenrothen schwefelsauren Baryt.

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure in vollkommen trocknes Pulver von Naphthalin, auf die Weise, dafs man das Pulver in eine Vorlage legt, und die Säure, durch Destillation bei ganz gelinder Wärme, tropfenweise hineinleitet, so vereinigen sich beide mit Heftigkeit, und dabei sah ich einmal ein schwaches gelbliches Feuerphänomen ausbrechen, als ein Tropfen längs einem hervorspringenden Naphthalinschüppchen herabsank. Dieses wird vermieden, wenn man die Masse geschmolzen erhält, weil die Säure dann sogleich einen Ueberschufs von Naphthalin antrifft. Die Masse wird erst roth und nach einer Weile dunkelbraun. Bei dieser Gelegenheit mufs man das Naphthalin in Ueberschufs anwenden, um der Bildung anderer Producte, als das beabsichtigte, zuvorzukommen, was indefs schwerlich ganz vollkommen erreicht werden kann. Die Masse wird in kochendem Wasser gelöst, wobei das Naphthalin schmilzt und auf der Flüssigkeit schwimmt, wo es nach dem Erkalten gesteht. Auch hier schiefst aus der erkaltenden sauren Flüssigkeit eine Portion Naphthalin an. Der durch Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhaltene schwefelsaure Baryt ist blafsroth. Die gesättigte Lösung ist eben so gefärbt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Baryt zum gröfsten Theil gefällt; er nimmt den Farbstoff mit sich und erhält dadurch einen Stich in's Rothe; die Flüssigkeit wird farblos. Weiterhin werden wir auf den den schwefelsauren Baryt färbenden Stoff zurückkommen. Er enthält gleichfalls eine eigene Säure.

Das ungelöste Naphthalin ist nicht weifs, sondern zieht sich in's Gelbe. Es enthält auch Producte von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Naphthalin, auf welche wir weiterhin zurückkommen werden. Diese Producte werden bei Anwendung wasserhaltiger Schwe-

felsäure in weit geringerer Menge erhalten. Ihre Entstehung scheint also mit Sicherheit nicht nothwendig bei der Bildung der Naphthalinschwefelsäure zu seyn.

Naphthalinschwefelsaurer Baryt. Wenn die farblose Säure auf's Neue mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die filtrirte Lösung abgedunstet wird, so schiefst, sowohl bei fortgesetztem Abdunsten in gelinder Wärme, als auch beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung, eine milchweifse, warzenförmige Masse an, welche aller Zeichen einer regelmäfsigen Krystallform ermangelt, und sich so wie es Faraday beschrieben verhält. Wenn die letzte Mutterlauge endlich dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt wird, setzt sie unaufhörlich dieselbe Masse ab und wird noch schleimiger. Abgegossen und eingetrocknet hinterläfst sie eine geringe Portion einer weifsen, durchscheinenden, gummiähnlichen Masse, welche an der Luft, besonders wenn sie lange vom Sonnenlicht getroffen wird, sich zuerst gelblich und dann braungelb färbt.

Blofs zu Ende meiner Versuche über die Bereitung der Naphthalinschwefelsäure glückte es mir, aus dem gefällten schwefelsauren Baryt das von Faraday *glowing sulphonaphtalate of baryta* genannte Salz auszuziehen.

Um zu entscheiden, ob in dem Barytsalz das Naphthalin in der Eigenschaft einer Basis die Hälfte der Schwefelsäure sättige, wie das Aethyloxyd in der Weinschwefelsäure, verwandelte ich einen Theil des naphthalinschwefelsauren Baryts in Kalisalz, löste dieses sodann kochend in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat, und kochte es längere Zeit damit in einem Destillationsgefäfs. Keine Spur von Naphthalin folgte den Wasserdämpfen, wogegen freies Naphthalin sich lange vor dem Kochen des Wassers mit dessen Dämpfen sublimirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schofs naphthalinschwefelsaures Kali unverändert wieder an, und in dem Gemenge konnte keine Spur von neugebildetem schwefelsauren Kali ent-

deckt werden. Daraus dürfte also zu schliefsen seyn, *dafs das Naphthalin nicht in der Eigenschaft einer Base mit der Säure verbunden ist.*

Nach den vorhin von mir angeführten Ansichten müfste also das Naphthalin mit Unterschwefelsäure verbunden seyn. Um dieses auszumitteln, dunstete ich das Gemenge von Kalisalz und Kalihydrat in einem Platintiegel zur Trockne, und erhitzte es, bis das Naphthalin zu sublimiren und die Masse dunkel zu werden anfing. Nach Auflösung in Wasser roch sie nach Kreosot und liefs einen schwarzbraunen Stoff ungelöst zurück. Die Lösung war dunkelgelb, und gab mit Salzsäure einen weifslichen Niederschlag, welcher träge niedersank und aus feinen Krystallschüppchen bestand. Noch mehr von diesem Stoff zog Alkohol aus dem in Wasser Unlöslichen. Näher untersucht habe ich diesen Stoff nicht. Die Flüssigkeit, mit Salzsäure angesäuert, roch nach schwefliger Säure, welche beim Kochen der Flüssigkeit in Menge entwickelt wurde. Diefs stimmte also vollkommen mit der Idee überein, dafs *Naphthalin mit Unterschwefelsäure verbunden sey*. Es blieb nun noch übrig, dieses durch Bestimmung des Barytgehalts im Barytsalz aufser aller Frage zu setzen. Besteht das Salz aus

$$C^{20}H^{16}\dddot{S}+\dot{Ba}\dddot{S},$$

so müssen 100 Th. Salz 40,584 Th. schwefelsauren Baryt geben; besteht es dagegen aus $\dot{Ba}\overset{\therefore\cdot}{S}+C^{20}H^{16}$, so wird es nur 41,81 Th. von letzterem liefern. Der Unterschied ist so grofs, dafs durch das Schwanken der Beobachtungsfehler keine Unsicherheit entstehen kann. Faraday giebt an, dafs er 41,714 Proc. schwefelsauren Baryt erhalten habe, in einigen Versuchen auch mehr. Bei meinen ersten Versuchen erhielt ich 41,74 Procent. Offenbar stimmen also auch diese Versuche mit der Ansicht, dafs die Säure Unterschwefelsäure enthalte. Bei Wiederholung der Analyse bekam ich jedoch 43,75 Proc. schwefelsauren Baryt, und bei 12 Analysen mit Salzpor-

tionen, die ich allerlei Reinigungsmethoden unterworfen hatte, schwankte das Resultat zwischen 41 und 46 Proc. Offenbar hatte ich es also mit einem Gemenge zu thun, welches nach verschiedenen Krystallisationen in verschiedenem Verhältnisse erhalten wurde.

War es Faraday's *glowing salt?* Ich hatte bei einer der Bereitungsweisen 0,5 Grm. davon erhalten; ich analysirte es, und bekam 41,93 Proc. schwefelsauren Baryt. Faraday hat 42,4 Proc. erhalten. Dieses Salz konnte es also nicht seyn.

Es schien möglich, dafs sich ein basisches Barytsalz bildete, obwohl ein solches etwas Ungewöhnliches wäre. Ich setzte deshalb Schwefelsäure zu der Auflösung des Salzes, so dafs die Flüssigkeit deutlich auf Säure reagirte, filtrirte, verdunstete und wusch den Ueberschufs der Säure mit Alkohol fort. Das Salz gab 43,9 Proc. schwefelsauren Baryt. Diefs beweist, dafs die Vorstellung von einem basischen Salze unrichtig war, auch dafs kein Hinterhalt von kohlensaurem Baryt, welcher etwa in der Flüssigkeit gelöst war, Theil daran nahm.

Unter wiederholten Auflösungen und Abdunstungen, Fällungen mit Schwefelsäure und abermaligen Sättigungen mit kohlensaurem Baryt, nahmen meine Lösungen allmälig eine mehr und mehr gelbe Farbe an, und das daraus sich absetzende Salz fing an sich zu färben. Ich glaubte nun, dafs der gummiartige gelbwerdende Stoff, welchen die letzte Mutterlauge hinterliefs, sich in gröfserer Menge eingemengt befände und ein Barytsalz von einer Säure mit gröfserem Sättigungsvermögen wäre. Ich fällte deshalb einen Theil des Baryts mit Schwefelsäure, sättigte die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, und digerirte die Lösung mit fein geriebenem Bleioxyd. Dabei entstand ein gefärbtes halbgeschmolzenes basisches Bleisalz, und beim Erkalten setzte die Flüssigkeit eine neue Portion minder gefärbten basischen Salzes ab. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und das Bleioxyd mit Baryt-

wasser ausgefällt, welches in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis eine abfiltrirte Probe sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff färbte. Die Flüssigkeit, die nun wieder vollkommen farblos war, wurde, nach Ausfällung des Baryt-Ueberschusses durch Schwefelsäure, abermals abgedunstet und das Salz analysirt; es gab aber immer einen höheren Barytgehalt, welcher nach den verschiedenen Absätzen variirte.

Es war nun offenbar, dafs der naphthalinschwefelsaure Baryt ein Gemenge von zwei Neutralsalzen seyn mufste, welche, durch verschiedenartige Löslichkeit in Wasser, in dem ersten und dem letzten Absatz ungleich gemengt erhalten wurden. Ich versuchte nun, sie durch kaltes Wasser zu trennen; allein das Salz löste sich so langsam, dafs man es mehrmals mit der Menge Wasser, die es in der Kälte zu seiner Auflösung bedarf, waschen konnte, und sich doch nur sehr wenig löste. Das Gelöste und das Ungelöste für sich analysirt, gab kein Resultat, welches einen Aufschlufs gewährte. Bei Behandlung mit warmen Wasser zeigte sich eine flockige Masse ungelöst, welche nicht durch fortgesetztes Kochen aufgelöst wurde; als aber neues Wasser hinzugethan wurde, löste sie sich bald ohne Rückstand, und konnte nicht gewaschen werden. Mit Alkohol entstand dieselbe Schwierigkeit; er löste so wenig, dafs damit nichts oder wenig gewonnen war.

Ich versuchte nun, eine durch Abdunstung gesättigte Lösung mit ihrem doppelten Volum Alkohol zu vermengen. Das Gemenge trübte sich und setzte mehre Stunden lang einen pulverförmigen Niederschlag ab, welcher, auf ein Filtrum genommen, mit Weingeist gewaschen und zerlegt, beständig zwischen 50 und 51 Proc. schwefelsauren Baryts gab. Ich hatte folglich das eine Salz abgeschieden; aber es war nicht das Salz, welches ich suchte.

Das in der weingeistigen Lösung rückständige Salz wurde

wurde durch Abdestillation des gröfseren Theils des Alkohols erhalten. Beim Erkalten der noch weingeisthaltigen Flüssigkeit schofs ein Theil daraus an in schönen glänzenden Schuppen, die abgeschieden wurden. Die rückständige Flüssigkeit, stärker eingekocht und auf's Neue mit Weingeist behandelt, gab noch eine Portion von dem schwerlöslichen Salz, welches indefs in schwachem Weingeist nicht ganz unlöslich ist. Ich kam dabei so weit, dafs die abermals mit Alkohol gefällte Flüssigkeit, von der eine kleine Probe mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde, erst nach 24 Stunden eine unbedeutende Spur von Niederschlag gab, entstanden dadurch, dafs das Bleisalz der neuen Säure fast ganz unlöslich in Weingeist ist. Aus dieser Lösung wurde das Salz in Schuppen angeschossen erhalten, und als es sich in Warzen absetzte, bestanden diese aus zusammengewachsenen Schüppchen, welche sich leicht trennen und sanft anfühlen liefsen.

Späterhin fand ich noch eine andere, weit weniger umständliche Methode, das Salz rein zu erhalten. Sättigt man die mit wasserhaltiger Schwefelsäure bereitete Säure mit kohlensaurem Baryt, bis aller schwefelsaurer Baryt abgeschieden ist, filtrirt dann, und sättigt wiederum zur Hälfte mit kohlensaurem Baryt, so wird die Masse durch Absatz von feinen schuppigen Krystallen so dick wie eine Grütze. Dabei wird blofs die stärkere Säure gesättigt, und deren Salz ist in der Kälte weit träglöslicher in einer Flüssigkeit, welche freie Säure enthält, als in solcher, deren Säure gesättigt ist. Der Absatz, auf ein Filtrum gebracht, von der Mutterlauge durch Waschen mit kaltem Wasser befreit, und sodann bis zur Sättigung in kochendem Wasser gelöst, setzt sich daraus in Krystallschuppen ab, in desto gröfseren und regelmäfsigeren, je weniger die Flüssigkeit ihrer vollkommenen Sättigung nahe ist. Die concentrirte Auflösung dieses Salzes wird nicht von Alkohol getrübt, und wenn man

sodann etwas essigsaures Bleioxyd hinzusetzt, zeigt sich erst nach ein Paar Tagen eine Spur von Flocken.

Die Analyse des Salzes geschah auf zwei Weisen. Das Salz wurde in einem Platintiegel bei 100° C. in einem Strom von wasserfreier Luft getrocknet, und wenn sich zeigte, dafs es, nach dem Erkalten unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure, nichts mehr an Gewicht verloren hatte, wurde es gewägt. Das Gewogene wurde entweder in dem Tiegel verbrannt, bis der Rückstand weifs war, dann mit Etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt (wobei sich der Geruch von Schwefelwasserstoff zu erkennen gab), damit eingetrocknet und geglüht, oder auch in Wasser gelöst und mit verdünnter destillirter Schwefelsäure gefällt. In drei Versuchen erhielt ich nun 41,74, 41,814 und 41,936 Proc. schwefelsauren Baryt von 100 Th. Salz.

Aus Allem diesen dürfte mit einiger Sicherheit zu schliefsen seyn, dafs der naphthalinschwefelsaure Baryt besteht aus:

1 At. Unterschwefelsäure	902,330
1 At. Baryt	956,880
2 Doppelatome Naphthalin	1628,396
woraus Atomgewicht des Salzes	3487,606.

Vergleichen wir hiemit Wöhler's und Liebig's Verbrennungsversuch, bei welchem sie nach Versuchen, deren Detail ich nicht angegeben finde, annehmen, dafs das Salz 40,5 Proc. schwefelsauren Baryt gebe, so erhalten wir folgende Zahlen:

L. und W.			Berichtigt.	Berechn.
Schwefelsauren Baryt	40,50		41,81	41,81
Schwefelsäure	13,92	$\ddot{S}$ =	11,50	11,50
Kohle	43,40		43,40	43,83
Wasserstoff	2,86		2,86	2,86
	100,68		99,57	100,00

Es ist also klar, dafs in diesem Salze nicht 2 At. Schwefelsäure enthalten seyn können, und dafs in L. und W's Analyse ein Verlust von 0,13 Proc. Kohle und kein Gewichtsüberschufs vorhanden ist.

Der Name Naphthalinschwefelsäure mufs also in Naphthalin-Unterschwefelsäure umgeändert, und die Zusammensetzung des untersuchten Barytsalzes durch

$$\dot{B}a\,\dddot{S} + 2\,C^5\,H^4 \text{ oder } \dot{B}a\,\dddot{S} + C^{20}\,H^{16}$$

ausgedrückt werden.

Dafs auch hier eine andere Ansicht, ähnlich der von der Benzinschwefelsäure, angewandt werden könne, soll weiter unten gezeigt werden.

Im Zustande der Reinheit hat dieses Salz verschiedene Eigenschaften, die von denen des gemengten Salzes abweichen. Hiezu rechne ich den Umstand, dafs es aus seiner Auflösung in Schuppen anschiefst, welche, nach dem Trocknen, sanft anzufühlen und leicht sind. Aufgelöst in siedendem Weingeist schiefst es beim Erkalten in ganz grofsen durchscheinenden Schuppen an, welche, herausgenommen und getrocknet, zu einer silberglänzenden Masse zusammenkleben. In Wasser, welches freie Naphthalin Unterschwefelsäure enthält, ist es weit weniger löslich und schiefst daraus in gröfseren Schuppen an, als aus reinem Wasser. Es enthält ein Atom Krystallwasser.

Das *Bleioxydsalz* gleicht dem Barytsalz vollkommen, aber es ist leichtlöslicher in Wasser und schiefst bei freiwilliger Abdunstung in Krystallen an, welche sich in Blätter spalten lassen, wie Glimmerkrystalle. Auch dieses ist in Wasser, welches freie Säure enthält, schwerlöslicher als in reinem Wasser. Eine in der Wärme gesättigte Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer aus Schuppen zusammengewebten Masse. Es ist löslich in Alkohol.

Das Bleioxyd giebt zwei basische Salze. Das erste erhält man, wenn man die Lösung des neutralen Salzes

mit Bleioxyd, in kleinen Quantitäten hinzugefügt, digerirt, so lange noch etwas aufgelöst wird. Es setzt sich beim Erkalten wieder in Pulverform ab. Es ist möglich, dafs die in der Wärme mit Bleioxyd gesättigte Lösung auch eine bestimmte basische Verbindung ist, und nicht eine gemengte Auflösung von neutralem und basischem Salze. Setzt man, unter Digeriren, innerhalb einer gewissen Gränze, noch mehr Bleioxyd hinzu, so entsteht ein anderes basisches Salz, welches in der Wärme weich und zähe ist, und den Boden des Glases bekleidet; nach dem Erkalten ist es hart. Es löst sich nicht in Wasser. Diese basischen Verbindungen habe ich nicht weiter untersucht.

Einige Monate, nachdem diese Abhandlung der Academie übergeben worden, ist von Regnault eine Arbeit über die *Naphthalinschwefelsäure* erschienen [1]), in welcher dieser Chemiker, gleich mir, zu zeigen sucht, dafs die Naphthalinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalte; allein, da er meint, dafs diese Säure ganz einfach auf die Weise aus Naphthalin und Schwefelsäure entstehe, dafs bei der Verbindung von $C^{20}H^{16}$ und $2\dddot{S}$ gebildet werde 1 At. Wasser und 1 At. Säure, bestehend aus $C^{20}H^{14}\dddot{S}+\dot{H}$, und deren Wasser durch Basen ausgetrieben werden könne, so müfste die Naphthalin-Unterschwefelsäure 2 At. Wasserstoff weniger enthalten, als sich in der vorhergehenden Zusammensetzung vorausgesetzt findet.

Diese Ansicht hat durch ihre Einfachheit viel Wahrscheinlichkeit für sich; indefs kann sie nicht durch blofse Bestimmung des Barytgehalts des Salzes geprüft werden, weil der Unterschied dabei geringer ist, als die Gröfse der Beobachtungsfehler in der Bestimmung des Barytgehalts; über sie kann nur durch eine genaue Bestimmung des Wasserstoffgehalts bei der Verbrennungsanalyse entschieden werden, und man hat dabei zwei Methoden zur

1) *Ann. de chim. et phys. T. LXV p.* 87.

Controle: den Schlufs von dem gefundenen Atomverhältnifs der Kohle auf den gefundenen Wasserstoff, und den von der Approximation des absoluten Wasserstoffgehalts auf 14 oder 16 Atome.

Man hat behauptet, der Wasserstoffgehalt könne nie ganz mit der Genauigkeit bestimmt werden, wie der Kohlegehalt, und Liebig besteht darauf, dafs man bei organischen Analysen gewöhnlich 5 bis 6 Milligrammen Wasser mehr erhalte, als aus dem verbrannten Körper gebildet werde. Ich habe mich sehr bemüht zu finden, ob dem so sey. Ich habe die gewöhnliche Trocknungsmethode untersucht, und zum Resultat erhalten, dafs sie, mit Sorgfalt ausgeführt, absolut ist. Ein Rohr, gefüllt mit Kupferoxyd, das auf diese Weise getrocknet worden (ich mache das Verbrennungsrohr gewöhnlich bei 100° C. und bis auf einen rückständigen Druck von 1,5 Linien 20 Mal luftleer), giebt, beim Glühen, in dem vor dem Kupferoxyd ausgezogenen und abgekühlten Theil des Rohrs keine sichtbare Spur von Feuchtigkeit. Das hier besprochene Barytsalz verliert an der Luft, bei einer nicht einmal bis 50° C. gehenden Temperatur, all sein Wasser vollkommen. Ein *Ueberschufs* von Wasser bei der Analyse ist also, wenn sie mit der gehörigen Sorgfalt angestellt wird, ganz unmöglich; dagegen aber kann man selten einen geringen *Verlust* vermeiden, daraus entspringend, dafs die Methoden zur Auffangung der ganzen Wassermenge nicht ganz so absolut sind, als die zur Fortschaffung des hygroskopischen Wassers.

Bei Regnault's Analysen, welche vermuthlich mit einem Liebig'schen Apparat angestellt wurden, bei dem man sich zur Verknüpfung des Wasserbehälters mit dem Verbrennungsrohr eines stark ausgetrockneten Korks bedient, scheint ein Verlust beim Wasserstoff stattgefunden zu haben. In einem Zusatz zur deutschen Ausgabe meines Lehrbuchs habe ich auf mehre Ursachen zu klei-

nen Beobachtungsfehlern, welche die Liebig'sche Zerlegungsmethode mit sich führen kann, aufmerksam gemacht; hier will ich nur erwähnen, was den in Rede stehenden Stoff betrifft, dafs ein Kork, welcher, nach dem Trocknen bei 120° C., mit einem Theil seiner Oberfläche einem warmen und mit Wassergas gesättigten Luftstrom ausgesetzt wird, durch diesen Oberflächentheil beständig einen Theil des verlornen Wassers aufnimmt, und nach Beendigung des Versuchs an Gewicht zugenommen hat. Eine Folge dieses Verlustes ist, dafs wenn auch die Menge der Kohle ohne Verlust erhalten worden seyn sollte, dennoch die relative Menge von Kohle und Wasserstoff verändert worden ist.

Regnault hat vier Verbrennungsversuche gemacht mit dem Baryt-, Blei- und Kalisalz. Das Verhältnifs zwischen Kohle und Wasserstoff in diesen Analysen war folgendes:

	Kohle.	Wasserstoff.	oder auf 20 C. Kohle.	Wasserstoff.
$\dot{Ba}$	43,80 :	2,66	1528,76 :	92,482
	43,69 :	2,61	dito :	91,316
$\dot{Pb}$	38,50 :	2,40	dito :	95,299
$\dot{K}$	48,93 :	3,04	dito :	94,885

Da 14 At. Wasserstoff =87,357 und 15 At. Wasserstoff =93,597, so folgt, dafs alle seine Analysen, auf 20 At. Kohle, um 15 At. Wasserstoff herumschwanken.

Bei den Versuchen, die ich später anstellte, um zu ermitteln, ob Regnault's Ansicht richtig sey oder nicht, war ich zwar nicht so glücklich, so nahe wie er die ganze Menge der brennbaren Stoffe zu erhalten; allein ich habe den Grund des Verlustes entdeckt, der in einer Eigenschaft dieses Salzes liegt, welche ich noch nicht bei einem andern von mir verbrannten Körper bemerkt habe. Sie besteht darin, dafs, nachdem das Barytsalz

erstlich mit Etwas geglühtem *chromsauren Bleioxyd*, um die Entwicklung von schwefliger Säure zu verhindern, und sodann mit Kupferoxyd gemengt, und darauf in das Verbrennungsrohr gebracht worden ist, man sowohl auf der Porcellankapsel, mittelst welcher die Masse eingefüllt wurde, als auch auf der Innenseite des Glasrohres, eine weiſse Salzhaut sieht, die allein nach der hinabgefallenen Masse übrig bleibt. Diese kann zwar mit Kupferoxyd hinuntergeschafft werden, so daſs das Auge keine Spur von demselben mehr erblickt; allein eine absolute Wegnahme eines jeden Theilchens ist nicht denkbar. Nachdem die Röhre der Operation des Trocknens unterworfen worden, findet man, daſs, ungeachtet die Masse während des Auspumpens sicher keine Neigung zur Bewegung verräth, der ausgezogene Theil der Röhre einen merkbaren, ganz weiſsen, und von Kupferoxyd freien Anflug desselben Salzes enthält; dieser Anflug ist zwar seinem Gewichte nach höchst unbedeutend, und kann mit dem Ende einer feinen Feder weggenommen, aber nicht quantitativ bestimmt werden. Dieſs geschah ganz gleichmäſsig bei zwei Versuchen. Da es sich hier nicht um die Bestimmung der absoluten Menge von Kohle und Wasserstoff handelt, die überdieſs, ohne alle andere Unsicherheit als das Gewicht von zwei Atomen Wasserstoff mehr oder weniger, als völlig bekannt angesehen werden kann, so schien mir, daſs der Versuch zu dem gesuchten Ziele führen könne. Die Menge des verbrannten Barytsalzes betrug in dem einen Versuch beinahe 1 Grm., in dem andern etwas mehr. Folgendes sind die relativen Mengen Kohle und Wasserstoff, die ich erhielt:

Kohle.	Wasserstoff.		20 C.
476,97 :	30,317	was sich verhält wie	1528,76 : 97,394
424,58 :	27,290		1528,76 : 98,261.

Allein 16 At. Wasserstoff wiegen 99,837; das Verhältniſs kommt also $C^{20}H^{16}$ so nahe wie möglich.

Die andere Controle besteht in der Bestimmung der erhaltenen Wassermenge. 14 At. Wasserstoff setzen 22,62 Procent vom Gewicht des Salzes an Wasser voraus. Regnault erhielt in einem Versuch 23,99, in einem andern 23,47 Procent. Bei meinen Versuchen erhielt ich in dem einen 24,6 und bei dem andern 24,7 Proc. Wasser. Ich hatte also volle 2 Centigrammen Wasser mehr bekommen, als der Wasserstoff des Salzes, wenn er nur 14 Atome betrüge, erzeugen könnte; es kann also meiner Meinung nach kein Zweifel übrig bleiben, dafs nicht das Salz wirklich 16 Atome Wasserstoff enthält.

Dafs die Erzeugung der Unterschwefelsäure hier nicht von einem so einfachen Procefs herrührt, als Regnault vermuthet, scheint mir daraus zu folgen, dafs wenn entweder wasserhaltige oder wasserfreie Schwefelsäure auf Naphthalin einwirkt, immer, und von dieser Einwirkung untrennbar, ein rother Farbstoff und zwei andere Säuren entstehen, die zuvor nicht bemerkt worden sind, und weiterhin beschrieben werden sollen. Eine so einfache Zerfällung, wie die Abscheidung von 2 At. Wasserstoff, würde diese Nebenproducte nicht bilden können.

Die Säure von Faraday's *Glowing Salt* habe ich nicht in hinreichender Menge gehabt, um über ihre Zusammensetzung eine entsprechende Untersuchung anstellen zu können. Sie giebt ein Bleisalz, welches dem Barytsalz vollkommen gleicht. Zerlegt durch Schwefelwasserstoff, erhält man aus diesem eine Säure, welche, wie Naphthalin-Unterschwefelsäure, sauer und bitter schmeckt, und, bei Abdunstung im luftleeren Raum über Schwefelsäure, eine schuppig krystallisirte, sanft anzufühlende Masse liefert, die an der Luft nicht feucht, aber durch Einwirkung des Sonnenlichts allmälig gelbbraun wird. Sie giebt mit Kali ein in Schuppen krystallisirendes und in Alkohol leichtlösliches Salz, welches durch Kochen mit concentrirtem Kalihydrat nicht zersetzt wird, son-

dern beim Erkalten der Flüssigkeit anschiefst. Wie ich schon gesagt, enthält das Barytsalz derselben eben so viel Baryt als der naphthalin-unterschwefelsaure Baryt. Es ist also zu vermuthen, dafs die Säure Unterschwefelsäure enthalte, vereinigt mit einer isomeren Abänderung des Naphthalins.

Das neue Salz, dessen Abscheidung ich in dem Vorhergehenden beschrieben habe, erhält man eben sowohl, wenn man Naphthalin mit wasserhaltiger, als mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt. Bei Bereitung der Naphthalinschwefelsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man von demselben ungefähr 0,2 von dem Gewicht des gemengten Salzes.

Auf folgende Weise wurde das Salz rein erhalten. Der mit Alkohol erhaltene pulverförmige Niederschlag wurde mit Weingeist gewaschen, getrocknet und in siedendem Wasser gelöst, wobei er gewöhnlich eine gelbliche Auflösung gab. Um die Farbe fortzuschaffen, wurde ein Theil des Baryts mit Schwefelsäure gefällt, die saure Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und dieses Oxyd wieder mit Barytwasser niedergeschlagen, von dem zuletzt ein kleiner Ueberschufs hinzugesetzt ward. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und mit Schwefelwasserstoff auf einen Bleigehalt geprüft; war sie frei davon, so wurde sie mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, filtrirt und abgedunstet. Beim Verdunsten setzte sich das Salz theils an der Oberfläche, theils am Boden ab, in Gestalt einer kreideähnlichen, schneeweifsen Masse, welche von der sauren Mutterlauge abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurde, so lange sie nach dem Eintrocknen auf Lackmus freie Säure zeigte. Die Mutterlauge, darauf fast bis zur Trockne verdunstet und mit dem zur Auswaschung angewandten Alkohol behandelt, gab noch eine Portion von demselben Salz, welches, nach dem Auswaschen mit neuem Alkohol, rein befunden wurde. Dieses Salz wurde auf die-

selbe Weise wie das zuvor beschriebene analysirt, theils durch Brennen, theils mit Schwefelsäure. 100 Th. Salz, bei 100° C. in wasserfreier Luft getrocknet, gaben in fünf Versuchen 50,7, 50,84, 50,836, 50,93 und 50,968 Proc. schwefelsauren Baryt.

Dieser Barytgehalt paſst nicht zu einem etwas einfachen Verhältniſs zwischen Naphthalin und Schwefelsäure. Am nächsten würde er stimmen mit: 5 At. oder 2½ Doppelatom. Naphthalin, 4 At. Schwefelsäure und 2 At. Baryterde; allein dieſs gäbe 48,98 Proc. schwefelsauren Baryt. Nimmt man in demselben Atomenverhältniſs 2 At. Sauerstoff von der Schwefelsäure fort, so hat man 5 At. Naphthalin, 2 At. Unterschwefelsäure und 2 At. Baryt, und dieſs würde geben 50,68 Procent schwefelsauren Baryt. Dieſs stimmt besser mit dem Barytgehalt, und ist überdieſs viel wahrscheinlicher, weil das Verhältniſs 2 : 5 zu den gewöhnlicheren, wenn gleich nicht in dieser Art von Verbindungen vorkommenden gehört.

Es blieb nun noch übrig, durch Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd zu entscheiden, in wiefern diese Zusammensetzung richtig sey. Zu dem Ende wurde 0,5015 Grm. eines Salzes verbrannt, welches 50,93 Proc. schwefelsauren Baryt gegeben hatte. Vor dem Zusatz des Kupferoxyds wurde das Salz mit dem Doppelten seines Gewichts an frisch geglühtem reinen Bleioxyd vermengt, um das andere Atom Schwefelsäure zurückzuhalten. Das Salz gab 0,087 Grm. Wasser, und die Liebig'sche Röhre hatte 0,537 Kohlensäure aufgenommen, entsprechend 0,009657 Wasserstoff und 0,14849 Kohle. Berechnet auf 100 ergiebt sich hieraus:

Schwefelsaurer Baryt	50,930
Kohle	29,609
Wasserstoff	1,926
Verlust	17,535
	100,000.

Dieser Verlust ist nun das andere Atom Schwefelsäure, welches sich nicht in dem Gewicht des Barytsalzes aufgenommen befindet. Hieraus berechnet, ergiebt es sich zu 17,506 Procent.

Ich machte noch zwei Verbrennungsversuche. Der Wasserstoffgehalt ergab sich dabei zu 1,91 und 1,94 Procent. Bei dem ersten ging der Kohlegehalt verloren, bei dem andern betrug er 30,4 Proc.; allein das angewandte Salz hatte bei der Analyse 50,7 Procent schwefelsauren Baryt ergeben, und enthielt daher etwas naphthalin-unterschwefelsauren Baryt, welcher auch Ursache des kleinen Ueberschusses an Kohle und Wasserstoff war. Wäre das Salz nach der zuvor angeführten Formel $2\dot{Ba}\dddot{S}+5C^5H^4$ zusammengesetzt, so hätte die Verbrennungs-Analyse 32,21 Proc. Kohle und 2,169 Proc. Wasserstoff auf 100 Salz geben müssen; die Unterschiede mit der Erfahrung, verwandelt in Kohlensäure und Wasser, sind von solcher Gröfse, dafs sie die möglichen Beobachtungsfehler mehrmals übersteigen. Es ist also ausgemacht, dafs das Salz nicht nach dieser Formel zusammengesetzt seyn kann.

Berechnet man das oben angeführte empirische Resultat, so findet man, dafs, wenn der darin enthaltene schwefelsaure Baryt zu 1 At. angenommen wird, der Verlust einem Atom Schwefelsäure oder 1 At. schwefliger Säure und 1 At. Sauerstoff entspricht; ferner das Gewicht der Kohle 11 und das des Wasserstoffs 9 At. Die Frage wird dann, ob das Salz aus $Ba\dddot{S}+C^{11}H^9\ddot{S}$ bestehe, oder aus $\dot{Ba}\dddot{S}+C^{11}H^9O$, d. h. ein organisches Oxyd enthalte.

Um ein Urtheil hierüber zu bekommen, bereitete ich das Kalisalz dieser Säure, und kochte es lange mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat; beim Erkalten der Flüssigkeit erhielt ich das Kalisalz unverändert angeschossen. Eine kleine Probe des noch heifsen Gemenges, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so dafs es sauer wurde, und dann mit Chlorbarium ver-

mischt, zeigte keine Spur eines Niederschlags, weder sogleich, noch nach 24 Stunden. Der organische Stoff ist also nicht basisch darin. Das krystallisirte Gemenge wurde in einem Platintiegel zur Trockne abgeraucht und gelinde erhitzt, bis die Masse anfing sich unter Geruch von Kreosot zu verkohlen. Nach Erkalten gab sie eine dunkelbraune Auflösung, welche bei Sättigung mit Schwefelsäure schweflige Säure in gröſster Menge entwickelte. Hieraus scheint zu folgen, daſs auch diese Säure Unterschwefelsäure enthält und nicht Schwefelsäure, obgleich der Beweis hiefür nicht so entscheidend ist, als bei der vorhergehenden, wo der Barytgehalt es zugleich zu erkennen giebt. Hier ist dieser in beiden Fällen derselbe. Inzwischen scheint es mir das Wahrscheinlichere, daſs die Säure Unterschwefelsäure enthalte. Zufolge dieser Ansicht ist dann die Zusammensetzung dieses Salzes:

	Nach Versuch.	At.	Nach Rechnung.
Schwefels. Baryt	50,930	1	50,906
Schweflige Säure	14,013	1	14,006
Kohle	29,609	11	29,636
Wasserstoff	1,926	9	1,961
Sauerstoff	3,522	1	3,491.

Die Formel dieses Salzes ist dann $\dot{\mathrm{Ba}}+\overset{:\cdot:}{\mathrm{S}}\,C^{11}H^{9}O$ und dessen Atomgewicht 2864,186. Die freie wasserhaltige Säure enthält an der Stelle des Baryts ein Atom Wasser, und im wasserfreien Zustande besteht sie aus 1 At. Unterschwefelsäure und 1 At. eines organischen Oxyds $=C^{11}H^{9}O$.

Diese Säure will ich *Naphthin-Unterschwefelsäure, acidum hypo-sulfonaphthinicum*, nennen. Diejenigen, welche vorziehen, sie als $=\bar{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}+C^{11}H^{9}\dddot{\mathrm{S}}$ anzusehen, können sie *Naphthin-Schwefelsäure, acidum sulfo naphthinicum*, nennen. — Ich will nun noch Einiges über diese Säure im freien Zustand und über einige ihrer Salze sagen.

Um sie frei von Basen zu erhalten, fällte ich das Barytsalz mit Schwefelsäure aus, nahm die Schwefelsäure, welche in kleinem Ueberschufs hinzugekommen war, mit etwas kohlensaurem Bleioxyd fort, schied das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas ab, filtrirte und dunstete die Flüssigkeit ab, erst im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff verschwunden war, und darauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure, wobei der Rückstand erst syrupsdick wurde und dann zu einer blättrigen krystallinischen, etwas gelb gewordenen Masse eintrocknete; diese wurde wieder gelöst, was mit gelblicher Farbe geschah; eingetrocknet im Wasserbade, wird sie braungelb. Die feste Säure ist sanft anzufühlen wie Talkpulver, und färbt sich an der Luft, besonders wenn sie Gelegenheit hat, abwechselnd Feuchtigkeit anzuziehen und wieder im Sonnenschein einzutrocknen. Sie zerfliefst nicht. Sie löst sich leicht in Alkohol, auch in wasserfreiem. Sie schmeckt sauer und bitter wie Naphthalin-Unterschwefelsäure.

Die Salze dieser Säure ertragen, ehe sie zersetzt werden, eine fast eben so hohe Temperatur als die naphthalin-unterschwefelsauren; sie schmecken auch bitter wie diese, denen sie auch im Uebrigen sehr gleichen. Will man untersuchen, ob ein naphthalin-unterschwefelsaures Salz ein naphthin-unterschwefelsaures enthalte, so löse man es in Alkohol von ungefähr 0,84 und setze einige Tropfen einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd hinzu. Wenn naphthin-unterschwefelsaures Bleioxyd, welches fast unlöslich ist in Weingeist, zugegen ist, entsteht sogleich oder nach einer Weile ein Niederschlag.

Das *Kalisalz* ist leichtlöslich in Wasser, und hinterläfst nach freiwilliger Verdunstung eine weifse körnige Salzmasse. Warm aufgelöst in einer Lauge von Kalihydrat, schiefst es beim Erkalten in Schuppen an, welche zu Dendriten zusammenwachsen. Es ist ziemlich

träglöslich in Alkohol. — Das *Natronsalz* schiefst auch nicht besser unter freiwilligem Abdunsten an. Mit Ueberschufs an Natron habe ich es nicht versucht. Es löst sich viel mehr in Alkohol als das Kalisalz. — Das *Ammoniaksalz* gleicht in allen Stücken dem Kalisalz, wenn es dem freiwilligen Abdunsten überlassen wird. Abgedunstet in der Wärme färbt es sich und reagirt nach dem Eintrocknen auf freie Säure. — Das *Barytsalz* löst sich träg und ausgezeichnet langsam in Wasser, selbst beim Kochen, läfst sich aber auf diese Weise nicht in einer gesättigten Auflösung erhalten. Man kann es sodann ganz lange einkochen, ehe sich etwas abzusetzen anfängt. Wird es im Wasserbade abgedunstet, so bekleidet sich die Flüssigkeit mit einer krystallinischen Kruste, und auf den Boden des Gefäfses setzt sich eine ähnliche Kruste ab. Läfst man dann die Flüssigkeit langsam erkalten, so füllt sie sich mit einer wollähnlichen Vegetation von abgesetztem Salz, welche aller Zeichen von Krystallisation ermangelt. Ein Tropfen der Lösung auf Glas eingetrocknet und den Rückstand mit dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich wie kleine Warzen von Kreide. Dieses Salz löst sich wenig in Alkohol, und wird durch Alkohol aus seiner wäfsrigen Lösung gefällt, aber Etwas bleibt in der Flüssigkeit zurück, welches nicht durch ferneren Zusatz von Alkohol gefällt wird. Seine Auflösungen in Wasser werden beim Abdunsten gewöhnlich gelb, setzen aber farbloses Salz ab, wenn die Flüssigkeit sauer ist; ist sie neutral, so wird das Salz nicht recht weifs, und hinterläfst, bei Auflösung in siedendem Wasser, einen geringen bräunlichen Rückstand. Erhitzt man das wasserfreie Salz stark, so giebt es nichts ehe aus, als bis es anfängt schwarzgrau zu werden; dann sublimirt etwas Naphthalin, und es entweicht ein sauer riechender Dunst, welcher nicht wie schweflige Säure riecht, allein hinten im Schlunde denselben eigenthümlichen Geschmack wie gewöhnlich diese Säure her-

vorbringt. — Das *Bleisalz* gleicht dem Barytsalz vollkommen, ist aber so unlöslich in Alkohol, dafs es von diesem fast ganz aus seiner Auflösung in Wasser niedergeschlagen werden kann.

In dem Vorhergehenden habe ich gesagt, dafs, wenn Naphthalin und Schwefelsäure auf einander einwirken, mag die Säure wasserhaltig seyn oder nicht, die Masse roth wird, und dafs bei Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt der neugebildete schwefelsaure Baryt blafs rosenroth niederfällt. Bereitet man Naphthalin-Unterschwefelsäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure, so bildet sich so viel schwefelsaurer Baryt, dafs die Färbung desselben nicht merkbar wird; allein mit wasserfreier Schwefelsäure ist der Niederschlag ganz deutlich rosenroth. Zuweilen behält die Barytlösung ihre Farbe, und man kann sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ausfällen; man erhält einen gefärbten schwefelsauren Baryt und die Flüssigkeit wird farblos, auch nach der Sättigung mit Baryt. Diese Farbe bemerkten Liebig und Wöhler bei ihren Versuchen über die Bildung dieser Säure; allein sie dehnten dieselben nicht auf eine Untersuchung des färbenden Körpers aus. Derselbe besteht aus einem Farbstoff, einem Harz und einer mit letzterem innig verbundenen eigenthümlichen Säure, deren Barytsalz mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt, zum Theil aber auch bei dem naphthalin-unterschwefelsauren Baryt zurückbleibt, wo sie aus dem zuletzt eintrocknenden gummiähnlichen Rückstand erhalten wird.

Aus dem rothen schwefelsauren Baryt wird die Farbe durch Kochen desselben mit kohlensaurem Natron erhalten. Es bedarf eines Ueberschusses von Natron und eines lange fortgesetzten Kochens, um die letzte Spur von Farbe auszuziehen, und fast sieht es aus, als werde dazu auch die Abscheidung der Schwefelsäure von dem Baryt erfordert. Wenn die Flüssigkeit während des Kochens auf einen gewissen Grad von Concentration ge-

langt ist, sieht man braune, zähe, klebrige Massen sich daraus absetzen, welche sich bei Verdünnung der Flüssigkeit wieder auflösen; diese sind das Natronsalz der neuen Säure. Nachdem die Flüssigkeit vom Baryt abfiltrirt worden, concentrirt man sie und gieſst sie ab von der ausgeschiedenen klebrigen Masse, von welcher noch Etwas in der Lösung zurückbleibt. Beim Erkalten setzt die Lösung gewöhnlich Krystalle von schwefelsaurem Natron ab; darauf concentrirt man sie abermals, bis sich mehr Natronsalz absetzt. Sowohl das Glaubersalz als die Mutterlauge enthält noch eine Portion des neuen Salzes, deren Säure man daraus abscheiden kann, wenn man die Lösungen mit einer gröſseren Quantität starker Salzsäure vermischt; darin ist die neue Säure unlöslich, und wenn etwas Salz zugleich niederfällt, so wird es mit Salzsäure ausgewaschen. Das Natronsalz wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und mit einem groſsen Ueberschuſs von Salzsäure vermischt; dadurch entsteht ein weiſser oder grauweiſser Niederschlag, welcher sich bald an den Seiten des Glases sammelt und in Form einer dunkelbraunen pechähnlichen Masse zu Boden sinkt; diese wäscht man mit Salzsäure und trocknet sie wohl, wo sie dann zuletzt hart, spröde und im Bruche glänzend wird.

Um sie rein zu erhalten, löst man sie in Aetzammoniak, dunstet ein, bis aller Ueberschuſs von Ammoniak verjagt ist, filtrirt und fällt mit Bleizucker, wodurch ein braungelber Niederschlag entsteht; die Flüssigkeit wird mit siedendheiſsem Wasser verdünnt, eine Weile digerirt, filtrirt und das Ungelöste mit neuem Wasser gekocht, so lange dieſs beim Erkalten trübe wird. Dabei löst sich das Bleisalz der neuen Säure ziemlich rein in Wasser, und ein unreines rostbraunes bleibt zurück.

Die Lösungen des Bleisalzes, welches sich beim Erkalten niederschlägt, werden erhitzt, bis sie klar geworden, zu einem geringeren Volume eingedunstet, und mit ba-

basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird dann gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure hält Schwefelblei hartnäckig in der Flüssigkeit zurück, so dafs sie beim Filtriren ganz klar braungelb durch das Filtrum zu gehen scheint. Allein diesem wird bald abgeholfen, wenn man die ganze Masse in einer wohl verkorkten Flasche 24 bis 48 Stunden lang bei 60° bis 80° in Digestion stellt; dann hat sich das Schwefelblei gewöhnlich gesammelt und die Flüssigkeit ist wasserklar.

Das braune ungelöste Bleisalz, zerlegt mit Schwefelwasserstoff, giebt eine ähnlich beschaffene braune Flüssigkeit, welche bei gleicher Behandlung klar und gelb wird. Sie enthält dieselbe Säure, welche indefs ein Harz und einen Farbstoff aufgelöst hat.

Aus der nach Anschiefsung des naphthalin-unterschwefelsauren Baryts zuletzt übrigbleibenden Mutterlauge, welche fast gummiähnlich eintrocknet, erhält man auch eine Portion dieser Säure, wenn man die Masse in Wasser auflöst, bis zu einem gewissen Grade mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit durch Abdunsten in gelinder Wärme concentrirt und mit rauchender Salzsäure vermischt, welche die neue Säure fast farblos ausfällt, die sich aber in zähen Tropfen auf dem Glase sammelt und die Naphthalin - Unterschwefelsäure aufgelöst zurückläfst. Die Menge, die auf diese Weise erhalten wird, ist indefs nicht grofs. Das Meiste ist, als Barytsalz, im schwefelsauren Baryt eingemengt enthalten.

Die auf genannte Weise durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreite Säure wird am besten im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet, weil der Zutritt der Luft zur Färbung derselben beiträgt. Nach Eindampfung bleibt eine klare, durchsichtige, glasähnliche, etwas in's Gelbliche fallende, gesprungene Masse zurück, welche die neue Säure ist, so rein als ich sie erhalten

konnte. Ich bin überzeugt, dafs der Stich in's Gelbe ihr nicht angehört; allein wie farblos ich ihre Auflösung auch hatte, so kam doch dieser Farbenton nach vollständiger Eintrocknung immer zum Vorschein. Ein einzelner Tropfen von der etwas concentrirten Lösung, schnell eingetrocknet in gelinder Wärme, hinterläfst einen farblosen, bis zur Unsichtbarkeit durchsichtigen und glasähnlichen Fleck; allein es steht immer zu vermuthen, dafs der geringe Stich in's Gelbe nur wegen Dünnheit der Schicht nicht merkbar ist. An der Luft, ohne Hülfe der Wärme abgedunstet, zerspringt sie nicht, sondern hinterläfst einen harten, klaren, durchsichtigen, schwach gelblichen Rückstand.

Nach ihrer Eigenschaft, sowohl für sich als verbunden mit Alkali, mit wenig Wasser einen zähen, klebrigen Körper zu bilden, will ich diese Säure *Glutin-Unterschwefelsäure* (*Acidum hyposulfoglutinicum*) nennen, aus dem Grunde, weil ihr Kalisalz, bis zur anfangenden Verkohlung mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, schweflige Säure entwickelt, wenn der Rückstand ein wenig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird.

Sie hat folgende Eigenschaften: Sie schiefst nicht an, sondern trocknet zu einer durchsichtigen, harten, farblosen oder schwach gelblichen Masse ein, welche, vollkommen vom Wasser befreit, sich mit Sprüngen erfüllt und vom Glase ablöst. Sie hat keinen Geruch, schmeckt bitter wie Naphthalin-Unterschwefelsäure, aber schwach sauer, röthet Lackmuspapier, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, weniger leicht in Aether, und bleibt, nach Verdunstung dieses Lösemittels, in derselben durchsichtigen Form, ohne Zeichen von Krystallisation zurück. Ihre Lösung in Wasser wird von Schwefelsäure und Salzsäure gefällt, nicht aber von Salpetersäure, und der Niederschlag sammelt sich allmälig zu einer klebrigen Masse, welche sich an das Glas festsetzt.

Von Salpetersäure wird sie gelöst und beim Kochen

zersetzt; aus dieser Lösung fällt Wasser einen blafsgelben, in Wasser unlöslichen Körper. Die gefällte Lösung ist farblos, und giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Mit Basen giebt sie eigene Salze, die gröfstentheils in Wasser löslich sind; viele von ihnen lösen sich in kaltem Wasser wenig, reichlicher in warmen. Wird ein Salz mit seiner gesättigten Lösung erhitzt, so schmilzt das Ungelöste und wird undurchsichtig. Beim Brennen wird es mit Hinterlassung von schwefelsaurem Salz zerstört.

Die *Kali-*, *Natron-* und *Ammoniaksalze* gleichen im Ansehen der freien Säure. Wird kohlensaures oder ätzendes Alkali in ihrer wäfsrigen Lösung aufgelöst, so fällt der gröfste Theil des Aufgelösten in weifsen Schuppen nieder, welche sich allmälig zu einer klebrigen Masse sammeln. Diefs geschieht auch mit der Lösung des Ammoniaksalzes, wenn man kohlensaures Ammoniak darin auflöst. Zur Trockne verdunstet, hinterläfst das Ammoniaksalz einen Rückstand, der ganz der Säure gleicht und Lackmuspapier röthet, aus dem aber Kali Ammoniak austreibt. Er ist also ein saures Salz. — Die *Baryt-* und *Bleisalze* fallen in der Kälte nieder, lösen sich aber warm, sowohl in Alkohol als in Wasser. Sie schmelzen unter 100° C. Das Barytsalz hinterläfst nach dem Verbrennen 37,3 Proc. schwefelsauren Baryt. Der Versuch ist jedoch so mikrochemisch, dafs er kaum als eine zuverlässige Approximation angesehen werden kann. Die Auflösung des sauren Ammoniaksalzes in Wasser fällt weder essigsaures Kupferoxyd noch salpetersaures Silberoxyd.

Die Säure, welche man aus dem ausgekochten, unlöslichen, gefärbten Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält, giebt, abgedunstet, einen in dünner Lage durchscheinenden, in dickerer braunrothen Rückstand. Einige Zeit in der Wärme gelassen und sodann

mit kaltem Wasser behandelt, zieht dieses eine schwach gefärbte Säure aus und läfst einen braunen Stoff zurück. Alkohol zieht aus diesem beim Kochen ein gelbes Harz aus, und läfst ein rothes Pulver zurück, das dieselbe Farbe hat, wie die Auflösung des Naphthalins in Schwefelsäure. Es löst sich in kochendem wasserfreien Alkohol, ist unlöslich in Aether, löst sich aber durch Digestion mit ätzendem Kali, welches dessen Farbe annimmt.

So weit ich nach den bis jetzt angeführten Versuchen urtheilen kann, beruht die Fällung dieser Säure mit schwefelsaurem Baryt theils auf der Schwerlöslichkeit ihres Barytsalzes im Allgemeinen, besonders aber auf der Schwerlöslichkeit ihrer Verbindung mit Harz und Farbstoff. Es scheint mir sehr glaublich, dafs die Lösung des naphthalin-unterschwefelsauren Baryts eine gröfsere Portion davon zurückhält als, wie es aus meinen Versuchen zu folgen scheint, der letzte Rückstand der Mutterlauge. Ich vermuthe stark, dafs das zuvor erwähnte schmelzbare basische Bleioxydsalz viel von der in Rede stehenden Säure enthält, und dadurch seine Schmelzbarkeit erlangt hat. Unglücklicherweise besafs ich bei den Versuchen mit dieser Säure, welche auf die zuvor von mir beschriebenen folgten, nichts mehr von diesem basischen Salz, um meine Vermuthung zu prüfen. Ist sie richtig, so liefert die Erzeugung dieser schmelzbaren Verbindung ein Mittel zur Abscheidung der Glutin-Unterschwefelsäure aus der Lösung des naphthalin-unterschwefelsauren Bleioxyds, oder aus einer mit letztgenanntem Salz gemengten Lösung von naphthalin-unterschwefelsaurem Baryt.

Das Naphthalin, welches, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, durch Wasser abgeschieden wird, ist gefärbt, und enthält andere, nicht saure Producte von der Einwirkung der Säure auf das Naphthalin. Von diesen wird das Naphthalin durch Destillation mit Wasser geschieden; das Naphthalin geht dabei mit grofser Leich-

tigkeit über, und jene Producte bleiben mit dem rückständigen Wasser in der Retorte. Man thut immer am besten, neues Wasser über sie abzuziehen, bis sie von allem rückständigen Naphthalin getrennt sind. Diese Körper gleichen einem Fett, haften am Glase und lösen sich in ganz geringer Menge in dem noch siedenden Wasser, welches beim Erkalten schwach opalisirt. Aus dem Rückstande nach der Behandlung des Naphthalins mit rauchender Schwefelsäure erhält man am meisten von diesem Stoff. Er besteht eigentlich aus zwei, von denen der eine in Aether und kaltem Alkohol löslich ist, der andere aber sich träge in Aether und wenig oder gar nicht in kaltem Alkohol löst. Der erstere schmilzt langsam unterhalb 100° C., der letztere dagegen erfordert zum Schmelzen eine 100° übersteigende Temperatur. Bei Behandlung von Naphthalin mit wasserhaltiger Schwefelsäure habe ich fast nur die leicht schmelzbare Verbindung erhalten. Was diesen Körpern ein grofses Interesse verleiht, ist, dafs sie Schwefel und Sauerstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten. Ich mufs bedauern, dafs ich zu kleine Quantitäten von ihnen erhalten, und meine Aufmerksamkeit zu spät auf sie gerichtet habe, als dafs meine Versuche in dieser Beziehung für mehr als eine Hinweisung auf deren Daseyn und Anregung zu einer künftigen vollständigen Untersuchung derselben betrachtet werden könnten. Ich werde, um ohne Umschweif von ihnen reden zu können, den schwerschmelzbaren *Sulphonaphthalid*, und den leichtschmelzbaren *Sulphonaphthalin* nennen.

Sie werden durch kalten Alkohol getrennt, welcher das Sulphonapthalid ungelöst läfst. Dieses wird in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten als ein schneeweifses Pulver niederfällt.

Das *Sulphonaphthalid* ist in diesem Zustand farblos und wird stark elektrisch durch Reiben oder durch Streichen mit einer Messerklinge, woran es in Pulver-

form sogleich auffliegt und haften bleibt. Durch Trocknen bei 100° C. verliert es nichts an Gewicht. Bedeutend über 100° erhitzt, schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, beginnt dann zu rauchen, und wenn der Rauch sich an einen kalten Körper legt, erhält man ein mit krystallinischen Theilchen gemengtes Mehl. Dieses Mehl ist kein unverändertes Sulphonaphthalid. Schmilzt man es, so wird es beim Erkalten krystallinisch. Löst man das Sublimat in Alkohol und setzt die Auflösung einer freiwilligen Verdunstung aus, so schiefst das Aufgelöste in kleinen, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln an, welche verlängerte Octaëder zu seyn scheinen. Sie haben einen schwachen Stich in's Gelbe und werden weder von verdünnten Säuren, noch von ätzendem Alkali aufgelöst. Erhitzt man das Sulphonaphthalid in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so beginnt ein Theil in Tropfen zu destilliren, wird darauf gelb, braun und endlich schwarz, während sich schweflige Säure entwickelt. Es ist unlöslich in Wasser. Kochender wasserfreier Alkohol löst nicht viel davon, und das Meiste fällt beim Erkalten heraus; wenn aber der erkaltete Alkohol abgedunstet wird, hinterläfst er einen geringen Rückstand von Sulphonaphthalid. Auch der Aether löst sehr wenig davon. Es ist unlöslich in concentrirter Salpetersäure und Salzsäure, auch in ätzendem Kali.

Vom Königswasser wird es beim Kochen träge angegriffen; es fängt bald an zusammenzubacken, schmilzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit und entwickelt langsam Stickstoffoxydgas. Nach langem Kochen löst es sich ganz und gar, wenn die Menge der Salpetersäure dazu hinreichend ist; vom Wasser wird es mit weifser Farbe daraus niedergeschlagen, doch wird es, auf dem Filter gesammelt, blafs citronengelb. Worauf ich wünschen möchte, die Aufmerksamkeit der Chemiker hinzulenken, welche den Schwefelgehalt in organischen Verbindungen

zu bestimmen haben, ist: dafs die Flüssigkeit, aus der das Sulphonaphthalid sich gefällt hat, und mit der dasselbe mehre Tage in siedender Digestion erhalten worden ist, nicht den geringsten Niederschlag mit Chlorbarium giebt. Das Königswasser hat also nur das Vermögen, das Sulphonaphthalid in einen andern schwefelhaltigen Körper von anderer Zusammensetzung umzuwandeln, ohne den Schwefel in Schwefelsäure überzuführen oder aus der Verbindung abzuscheiden.

Vergebliche Versuche zur Bestimmung des Schwefelgehalts darin erschöpften den Vorrath davon. Als ich versuchte, es mit salpetersaurem Baryt zu verbrennen, verrauchte es aus dem Tiegel, ehe die Hitze zu einer Verbrennung auf Kosten der Salpetersäure Anlafs gab. Dasselbe geschah theilweis, als es mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron behandelt wurde. Ein Theil desselben wurde zerstört, und aus der rückständigen, mit Salzsäure übersättigten Salzmasse fällte Chlorbarium schwefelsauren Baryt. Allein der Versuch liefs keine quantitave Bestimmung zu, und das Material zur Untersuchung war erschöpft. Ein Versuch, den Gehalt an Kohle und Wasserstoff zu bestimmen, gab folgendes Resultat: 0,2 Grm. gaben 0,558 Grm. Kohlensäure und 0,0925 Wasser. Diefs giebt in Procenten:

Kohle	77,146
Wasserstoff	5,131
Schwefel und Sauerstoff	17,723.

Das Atomverhältnifs von Kohle und Wasserstoff hierin ist $=6C+5H$. Nimmt man vorläufig an, es seyen 1 At. Schwefel und 1 At. Sauerstoff, oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff darin enthalten, so ergeben sich folgende Resultate:

	At.	Proc.	At.	Proc.
Kohle	18	77,706	24	77,72
Wasserstoff	15	5,286	20	5,29
Schwefel	1	11,366	1	8,52
Sauerstoff	1	5,648	2	8,47.

Das letztere kommt in so weit mit der Zusammensetzung des Sulphobenzids überein, als dieses (das Sulphobenzid) die doppelte Zahl von Kohle- und Wasserstoff-Atomen auf 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff enthält.

Sulphonaphthalin. Wenn die Lösung des gemengten Fetts in kaltem Alkohol abgedunstet und erkalten gelassen wird, so trübt sie sich und setzt einen pulverförmigen Stoff ab, welcher ein Gemenge von beiden ist, worauf aber wenig mehr als eine Spur von Sulphonaphthalid in der Flüssigkeit zurückbleibt. Eine absolute Scheidung ist nicht möglich. Läfst man die alkoholische Lösung, nach der Filtration, freiwillig und langsam abdunsten, so schiefst Sulphonaphthalin daraus an, in weifsen, blättrigen Warzen. Diese schmelzen bei ganz gelinder Wärme, weit unter 100° C., zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche durchsichtig erstarrt. In diesem Zustand ist es so elektrisch, dafs es nicht zu Pulver gerieben werden kann, ohne sich nicht ringsum an den Mörser und an die Pistille anzuhängen; nach einiger Zeit, wenn die Elektricität verschwunden ist, fällt es zwar wieder ab, allein bei dem Versuch, es aus dem Mörser zu bringen, nimmt es seinen elektrischen Zustand sogleich wieder an. Bei trockner Destillation giebt es dieselben Producte wie das Sulphonaphthalid. Kochen mit Wasser löst eine Spur davon auf. Das Wasser kann klar abgegossen werden, opalisirt aber beim Erkalten. Von kaltem Alkohol, besonders von wasserfreiem, wird es gelöst. Aus einer im Kochen gesättigten Lösung fällt es beim Erkalten in Pulverform nieder. Dabei geschieht es zuweilen, dafs eine Portion sich in Tropfen absetzt,

ehe die Flüssigkeit bis unter den Schmelzpunkt des Sulphonaphthalins erkaltet ist. Dunstet man die Lösung in der Wärme ab, so setzen sich am Rande des Gefäfses klare Tropfen ab. Es löst sich, obwohl nicht reichlich, in Aether. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich wie das Sulphonaphthalid; eben so gegen Königswasser, welches keine Schwefelsäure daraus abscheidet, und zuletzt, d. h. nach 24stündiger kochendheifser Digestion, die ganze Masse auflöst, welche, nach Ausfällung mit Wasser, ganz der vom Sulphonaphthalid gleich ist. Ammoniak zerfällt den Niederschlag in einen Theil, welcher sich löst, und einen, welcher ungelöst bleibt. Die Lösung ist dunkelgelb.

Um die Zusammensetzung des Sulphonaphthalins zu bestimmen, rieb ich es mit Kochsalz zu Pulver, wobei es nicht klebte oder weggeblasen wurde, nahm es auf ein Filtrum, wusch es aus und trocknete es im luftleeren Raum über Schwefelsäure, wägte es dann, vermengte es mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten, fein geriebenen Bleioxyds und trocknete es in der Wärme, wobei es zwar schmolz, doch aber mit dem Oxyd aus dem Gefäfs genommen werden konnte, um mit Kupferoxyd gemengt zu werden.

0,227 Grm. davon gaben 0,6155 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser. Um den Schwefelgehalt zu bestimmen, wurde die nach der Verbrennung zurückbleibende Masse in Salpetersäure gelöst. Ich glaubte, das schwefelsaure Bleioxyd würde ungelöst bleiben; allein auf dem Filtrum blieben nur Kieselerde und feine Splitter von dem beim Glühen durch die Metalloxyde angegriffenen Glase zurück, und in der Lösung fand sich die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds; dieses mit Chlorbarium zerlegt, gab 0,164 schwefelsauren Baryt, entsprechend 10,0 Proc. Schwefel. Bei dieser Gelegenheit verdient bemerkt zu werden, dafs, obwohl der Niederschlag mit Chlorbarium sich sogleich zeigte, dennoch

das schwefelsaure Blei sich mit solcher Langsamkeit zersetzte, dafs die Flüssigkeit nach der Filtration fortfuhr schwefelsauren Baryt an die Seiten des Glases abzulagern, und erst nach mehrtägigem Stehen in der Wärme damit aufhörte [1]). Der Versuch hatte also gegeben:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	74,974	20	75,317
Wasserstoff	4,879	16	4,919
Schwefel	10,000	1	9,911
Sauerstoff	10,147	2	9,883
	100,000		100,030.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dafs das Sulphonaphthalin aus demselben Körper besteht, welcher in der Naphthalin-Unterschwefelsäure enthalten ist, nur verbunden mit 1 At. schwefliger Säure $=C^{20}H^{16}+\ddot{S}$. Uebrigens beweist der Versuch nichts über die Zusammenpaarung der Bestandtheile, welche vielleicht eine ganz andere ist.

Diese beiden Verbindungen sind neue Zusätze zu einer wenig besprochenen Klasse von Körpern, die Mitscherlich uns zuerst im Sulphobenzid kennen gelehrt hat. Sie haben vermuthlich viele Seitenstücke in der organischen Natur, und geben den Schlüssel zur Zusammensetzungsart mehrer der vorkommenden schwefelhaltigen Körper. Stellen wir uns vor, das Schwefelatom derselben werde gegen ein Atom, d. h. gegen ein Doppelatom Phosphor oder ein Doppelatom Stickstoff vertauscht, so können sie uns auch vielleicht zu den phosphorhaltigen und stickstoffhaltigen Zusammensetzungen leiten. Aus diesem Gesichtspunkt verdienen Körper von gleicher Zusammensetzung mit dem Sulphobenzid und Sulphonaphthalin aufgesucht und sehr genau studirt zu wer-

1) Eine entsprechende Probe wurde mit dem Sulphonaphthalid nicht angestellt, weil bei dem Verbrennungsversuch noch kein Schwefelgehalt darin vermuthet wurde.

den, weil sie die Uebergangsglieder von der unorganischen Zusammensetzung zu der organischen machen, und in diesen Uebergangsgliedern liegt der Leitfaden zum Begriff von der letzteren.

Es ist gewifs noch zu zeitig, entscheiden zu wollen, ob z. B. das Sulphonaphthalin als $C^{10}H^{8}+\ddot{S}$, oder $C^{10}H^{8}O+\dot{S}$, oder $C^{10}H^{8}\dot{S}+2O$ betrachtet werden müsse, weil alle Gründe für dergleichen Ansichten fehlen. Man kann nur sagen, dafs sich schweflige Säure vermuthlich nicht darin findet, weil es weder die Verwandtschaft dieser Säure zu Basen, noch die zum Sauerstoff besitzt. Es ist also keine naphthalinschweflige Säure, und daher habe ich ihm diesen Namen nicht gegeben. Mag indefs dieser Körper zusammengesetzt angesehen werden, wie man will, so mufs ich doch bemerken, dafs möglicherweise das, was in dem Vorhergehenden Naphthalin-Unterschwefelsäure genannt wurde, eigentlich nichts anderes ist als eine Verbindung von 1 Atom Sulphonaphthalin und 1 Atom Schwefelsäure, und dafs die schweflige Säure in dem Kalihydrat, durch welches ein naphthalin-unterschwefelsaures Salz bei einer gewissen höheren Temperatur zersetzt worden ist, von dem Sulphonaphthalin herrührt.

Wir finden hier wieder dieselben Alternativen, wie bei der Benzinschwefelsäure, und haben kein Mittel, einer von diesen Ansichten eine überwiegende Wahrscheinlichkeit zu geben. Wenn man der systematischen Nomenclatur wegen eine von ihnen vorzugsweise anwendet, so geschieht diefs blofs, weil man eine von ihnen wählen mufs, und nicht weil man die andere verwirft. Auf gleiche Weise kann die Isaethionsäure aus einem mit dem Sulfonaphthalin analogen Körper, $C^{4}H^{10}O^{2}+\ddot{S}$, zusammengesetzt seyn. Für die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht bleibt nur übrig, diesen Körper darzustellen, und wer weifs, ob nicht dieses künftig glücken werde.

Allein ich komme noch zu einem anderen Vergleich

dieser Körper, welcher nicht weniger von grofsem Interesse ist. Das Sulphonaphthalid hat im Aeufsern eine erstaunliche Aehnlichkeit mit dem im Gehirn vorkommenden pulverförmigen Fett, welches von Leopold Gmelin zuerst isolirt und *Hirnwachs* genannt worden ist (Kühn's *Myelokon* und Couërbe's *Cérebrote*). Das Verhalten zum Alkohol und Aether ist auch ähnlich bei beiden. Diese äufsere Aehnlichkeit veranlafste mich bei diesem Fall eine ähnliche Zusammensetzung zu vermuthen, und es für wahrscheinlich zu halten, dafs, so wie im Sulphobenzid, nach Mitscherlich's Versuchen, S+2O ersetzt werden durch N+4O und dann Nitrobenzid geben, auch dieses Thierfett bestimmte Verbindungen von einem und demselben Kohlenwasserstoff mit S+2O, mit N+4O, mit Phosphor und mit Sauerstoff enthalten könne, wodurch dann verwickelte und mannigfache Zusammensetzungen zur Einheit gebracht würden. Obgleich Couërbe's Analysen vom Cerebrot und vom Hirnfett, ungeachtet des wirklichen Scharfsinns, den diese Arbeit des geschickten Chemikers auszeichnet, in Betreff der relativen Mengen aller der Bestandtheile, sicher nicht als vollkommen richtig betrachtet werden dürfen, so mufste ich doch erstaunen über deren Uebereinstimmung mit der eben angeführten Idee, dafs sie bestehen möchten aus einem Kohlenwasserstoff und S+2O, oder P+2O oder N+4O, welche einander in bestimmten Verhältnissen ersetzen. Der Kohlenwasserstoff im Cerebrot wird repräsentirt durch C+2H, und mit Annahme, dafs die polymerische Modification, in der es sich hier befindet, 20C+40H sey, entsteht eine überraschende Uebereinstimmung mit Couërbe's analytischem Resultat. Diefs leitet zu der Folge, dafs das Cerebrot zusammengesetzt sey aus:

2 At. von $C^{20}H^{40}+\ddot{S}=40C+80H+2S\quad+4O$
3 At. - $C^{20}H^{40}+\ddot{P}=60C+120H\quad+3P\quad+6O$
4 At. - $C^{20}H^{40}+\overset{::}{N}=80C+160H\quad+8N+16O$

$180C+360H+2S+3P+8N+26O.$

Das einzig Hinkende darin ist, dafs der Phosphor darin nicht wie der Stickstoff zu einem Doppelatom enthalten ist, nicht P+4O statt P+2O bildet, und wäre dieser Umstand nicht da, so verdiente die Ansicht vielleicht viel Vertrauen. Vergleichen wir sie indefs mit dem Resultat von Couërbe's Analyse; sie gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	67,818	180	67,77
Wasserstoff	11,100	360	11,06
Stickstoff	3,399	8	3,49
Schwefel	2,138	2	1,98
Phosphor	2,332	3	2,90
Sauerstoff	13,213	26	12,80.

Eine bessere Uebereinstimmung kann schwerlich verlangt werden, und besonders verdient bemerkt zu werden, dafs bei dieser Vertheilung nach $C^{20}H^{40}$ keine Atome CH^{2} übrig bleiben oder fehlen, was gewifs eine ganz scharfe Controle ist.

Couërbe's Analyse vom Stearconot, einem andern Hirnfett, giebt eine eben so schöne Uebereinstimmung, setzt aber, statt eines Kohlenwasserstoffs, ein Oxyd desselben voraus. Es läfst sich nach folgendem Schema aufstellen:

1 At. von $C^{12}H^{24}O+\ddot{S}=12C+24H+2S\quad+3O$
2 At. - $C^{12}H^{24}O+\ddot{P}=12C+24H\quad+2P\quad+3O$
5 At. - $C^{24}H^{48}O+2\ddot{N}=120C+240H\quad+20N+25O$

$144C+288H+2S+2P+20N+31O.$

Der Vergleich mit Couërbe's Analyse fällt folgendermaſsen aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	59,832	144	59,597
Wasserstoff	9,246	288	9,734
Stickstoff	9,352	20	9,585
Schwefel	2,030	2	2,178
Phosphor	2,420	2	2,123
Sauerstoff	17,120	31	16,783.

Die beiden isomeren Arten von Hirnfett, welche Couërbe analysirt und Éléencephol und Cephalot genannt hat, stimmen ganz nahe mit der Idee, daſs sie gleiche Zusammensetzung mit dem Cerebrot haben, nur auf jedem Atom $C^{20}H^{40}$ ein Atom Sauerstoff mehr. Die gröſste Abweichung liegt in dem Kohlegehalt, den der Versuch zu 66,362 angiebt, welcher aber, nach obigem Schema berechnet, nicht mehr als 65 Procent betragen müſste, wogegen eben so viel, als bei der Kohle überschieſst, beim Sauerstoff fehlt.

Allein ich breche hier mit der Erinnerung ab, daſs das Angeführte nur als ein Beispiel angesehen werden muſs, wie das Zusammensetzungsverhältniſs *seyn kann*, nicht wie es wirklich *ist*.

II. *Chemische Untersuchung des Javanischen Upas-Giftes; von G. J. Mulder.*

Herr Professor Blume, Director des Reich'schen Herbariums zu Leyden, hatte in Java eine groſse Menge vom Saft des Upas-Baumes (*Anthiaris toxicaria*) durch Einschnitte sammeln lassen und mir zur Untersuchung übergeben. Eine gewöhnliche Weinflasche, welche gut ver-

schlossen war, enthielt eine Flüssigkeit und eine bröckliche Masse Es war diefs nicht das durch allerlei Einmischungen zubereitete Pflanzengift, sondern der Saft, so wie er im Baume enthalten ist. Zur besseren Aufbewahrung hatte man diesem Safte Weingeist hinzugefügt.

Die Flüssigkeit wurde, nachdem die bröckliche Masse sich abgesetzt hatte, ganz hell und blafsroth; die unaufgelöste Masse bestand aus einem weifsgrauen Pulver, gröfstentheils aber aus runden Stücken von der Gröfse einer Kaffeebohne oder Muscatnufs, mit glänzender Oberfläche von hellgelber Farbe, wie eine Legirung von Silber und halb Gold. Sie liefsen sich leicht pülvern und hatten blofs einen Branntweingeruch.

Die ganze Masse mit dem Branntwein wurde aus einer in einem Wasserbade stehenden Retorte destillirt.

Bald bildete sich eine braune Haut auf der Oberfläche, wie bei einem Decoct von isländischem Moos, welche allmälig dicker wurde. Die Flüssigkeit wurde bis zur Trockne abdestillirt. Die Quantität des Destillats betrug 0,421 Liter, und sein spec. Gewicht 0,941 bei 13° C. Es war blofs Branntwein oder Rum, und hatte einen süfslichen Geschmack von einem noch näher zu erwähnenden Bestandtheile des Upas.

Aus dem spec. Gewicht des Branntweins ergiebt sich, dafs der Saft des Upas-Baumes entweder trocken oder mit wenig Wasser vermischt in denselben gebracht wurde.

In der Retorte blieb ein brauner pulverisirbarer Stoff zurück, welcher mit Alkohol von 34° Ph. Belg. ausgezogen wurde. Als die Masse damit befeuchtet ward, wurde sie wieder grau, so dafs die braune Farbe keine Extract-Natur andeutet.

Der Alkohol wurde kochend filtrirt. Beim Erkalten bildete sich erst ein gelbes, dann ein weifses flockiges Pulver. Der erste Alkohol war hellroth, der letzte farblos. Das Ausziehen mit demselben, jedes mit 1 Liter, ist wohl 100 Mal wiederholt. Die bröckliche Masse

backte in der Wärme zusammen und liefs einen weifsen Kern zurück. Das Ausziehen wurde so lange wiederholt, bis aus dem Alkohol beim Erkalten sich nichts mehr absetzte.

Das Gift war also in 3 Theile zerlegt, in 1) einen in Alkohol unauflöslichen Theil, 2) in einen beim Erkalten daraus niederfallenden, und 3) in einen in kaltem Alkohol aufgelöst bleibenden.

I. Das in Alkohol Unlösliche wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ich ein braunes Decoct erhielt, welches beim Abdampfen auf der Oberfläche keine Haut bildete. Ich nenne dieses *Gummi*, dessen Quantität 19,14 Grm. betrug. Das im Wasser nicht Aufgelöste wurde mit Aether ausgekocht, und dieser abgedampft. Das im Aether Gelöste nenne ich jetzt *Wachs*, dessen Quantität 6,17 betrug; das im Aether Unlösliche, 24,59 betragend, nenne ich *Pflanzen-Eiweifsstoff*.

II. Das beim Erkalten aus dem Alkohol Niedergefallene wurde in Alkohol weifs und zähe, und konnte zu Fäden ausgezogen werden; abgekühlt war es sehr zerbrechlich. Mit Wasser gekocht kam eine gewisse Menge *Wachs* an die Oberfläche, welches nach dem Erkalten weggenommen wurde; die Quantität betrug 5,00.

Das Auskochen mit Wasser wurde so lange wiederholt, bis diefs nicht mehr der Fall war. Die grofse Quantität des unlöslichen Stoffes zog sich zu einem Klumpen von *weifsem Harz* zusammen, 32,80 betragend, während im Wasser ein ganz braunes Pulver vertheilt blieb, welches aus dem heifsen Wasser auf einem Filter getrennt wurde. Diefs war wieder *Eiweifsstoff*, welcher Extractivstoff und andere Bestandtheile mitgeführt, jetzt aber coagulirt und unlöslich geworden. Die Quantität betrug 1,57.

Durch das Filtrum lief eine braune Flüssigkeit, welche zu III. hinzugefügt ward.

III. Was im kalten Alkohol aufgelöst geblieben

war,

war, gab, nach Abdampfung, eine braune, klebrige, dicke Flüssigkeit, in deren Mitte wieder eine Quantität (0,17) *Wachs* schwamm, welche weggenommen wurde. Hie und da zog sich in der Masse noch ein Kügelchen weifsen *Harzes* zusammen, 1,03, welches zur vorigen Quantität hinzugefügt ward. Die extractartige Flüssigkeit hatte einen Zuckergeruch und war schwer zu trocknen. Sie wurde mit Wasser ausgekocht und filtrirt, es blieb jedoch nichts auf dem Filtrum. Die durchgelaufene Flüssigkeit, wiederholte Male abgedampft und erkaltet, gab weifse Krystalle, die ich *Anthiarin* nenne, 5,734.

Die wäfsrige Flüssigkeit, welche keine Krystalle mehr gab, wurde abgedampft und mit kaltem Alkohol vermischt, wobei *Zucker* niederfiel; die abgedampfte Flüssigkeit gab einen Stoff, den ich *Extractivstoff* nenne. Der Zucker betrug 8,48, das Extract 56,19, dieses enthielt jedoch noch 1,71 *Zucker* und einiges *Anthiarin*, wie ich näher zeigen werde.

Die Quantitäten der genannten Stoffe, welche in dem bei 100° C. getrockneten Saft des *Anthiaris toxicaria* vorhanden sind, sind also in Procenten:

Pflanzen-Eiweifs	26,16	16,14
Gummi	19,94	12,34
Anthiar-Harz	33,83	20,93
Myricin	11,34	7,02
Anthiarin	5,734	3,56
Zucker	10,19	6,31
Extractivstoff	54,48	33,70
	161,674	100,00.

Nur die nähere Untersuchung dieser Bestandtheile kann die Natur des Giftes aufklären; zu dem Ende will ich die Eigenschaften untersuchen, und von den wichtigsten Stoffen die Zusammensetzung mittheilen.

Pflanzen-Eiweifsstoff. Nachdem das Upas mit Alkohol, Wasser und Aether ausgezogen war, blieb ein

brauner, pulveriger Stoff zurück, der also in der genannten Flüssigkeit unlöslich ist. Dieser Stoff war coagulirter Eiweifsstoff. Durch kaustisches Kali wurde derselbe aufgelöst. Durch Hinzufügung von Salzsäure wurde derselbe, bei beträchtlichem Ueberschufs der Säure, wieder gefällt. Der Niederschlag wurde wieder in Wasser aufgelöst, und daraus durch Sublimat und durch Gallusäpfel-Aufgufs gefällt.

Es ist also Pflanzeneiweifsstoff zu 16,14 Proc. im Upas vorhanden. In die Wunde eines Kaninchens wurden 10 Milligrm. gebracht, ohne einige Wirkung.

0,268 verbrannt, gaben 0,0064 oder 2,4 Proc. einer weifsen Asche, bestehend aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurem und schwefelsaurem Kali. Beim Verbrennen verbreitete sich ein hornartiger Geruch.

Die gelben Flocken (1,57), welche sich beim Auskochen des weifsen Harzes mit Wasser in der Flüssigkeit gebildet hatten, hatten eine braune, dem Aussehen nach harzartige Masse gebildet, die einen bröcklichen, glasartigen Bruch besafs, in Wasser, so wie in Alkohol und Aether, unlöslich war.

In Alkohol wurde dieselbe nicht weich, auch nicht in Aether. In Wasser erwärmt, wurde sie weich, jedoch nicht aufgelöst oder geschmolzen. Bei Erwärmung schmilzt sie nicht, giebt durch Verbrennung 2,4 Proc. Asche, unter Verbreitung eines Horngeruchs; löst sich in Kali allmälig auf.

4 Milligrm. in die Wunde eines Kaninchens gebracht, hatten keinen Einflufs.

Es giebt also keinen Unterschied zwischen dem oben erwähnten Albumin und diesem Stoffe. Er war im Alkohol vertheilt, mit dem Harz durch's Filtrum gegangen, obgleich er im Alkohol unlöslich ist.

Gummi. Der im Alkohol nicht aufgelöste Theil des Upas hatte im kochenden Wasser 12,34 Proc. einer gelblichbraunen Masse abgegeben, welche einen glänzenden

Bruch besafs, in Wasser eine klebrige Lösung gab, und bei 20° C. ein spec. Gewicht von 1,300 hatte. In Alkohol und Aether war sie unlöslich, durch Salpetersäure ward sie in Oxalsäure verwandelt, und durch Jod mit ihr keine blaue Farbe gebildet.

Durch Bleiessig ward die wäfsrige Lösung reichlich gefällt; ebenfalls durch Bleizuckerlösung. 0,732 des durch Bleiessig erhaltenen Niederschlags gaben verbrannt: 0,218 Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht des Gummis als 3,288 ergiebt; 0,967 des durch Bleizucker erhaltenen Niederschlags gab also 0,311 Bleioxyd; Atomgewicht also 2941,5. Der unreine Zustand des Gummis, sein Gehalt an Asche, erlaubt nicht hieraus einen Schlufs zu ziehen. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird kein Coagulum gebildet. Durch Borax nichts gefällt. — Die Masse stimmt also mit arabischem Gummi überein, aufser in der letztgenannten Eigenschaft.

In die Wunde eines Kaninchens wurden 4 Milligrm. gebracht, ohne nachtheilige Wirkung.

0,3523 verbrannt, gaben an sehr weifser Asche 0,0408 oder 11,58 Proc.; also viel. Diese Asche bestand fast ganz aus kohlensaurem Kali, ein wenig schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kalk. Sie wurde, aufser einer unwägbaren Quantität dieses letzteren, ganz in Wasser aufgelöst und zerflofs an der Luft. Wahrscheinlich ist dieses Kali mit einer Pflanzensäure oder der Gummi selbst verbunden im Upas-Safte vorhanden; doch welche diese Säure sey, habe ich nicht mit Gewifsheit bestimmen können.

Anthiar-Harz. Ein Hauptbestandtheil des Upas-Anthiar ist ein weifses Harz, wovon Pelletier und Caventou einige Eigenschaften mitgetheilt haben.

Ich erhielt dasselbe beim Ausziehen des Upas durch Alkohol; während des Erkaltens schied es sich als weifse Flocken aus; — dann gereinigt durch Auskochen mit Wasser, wodurch Wachs und anhängender Eiweifsstoff

abgesondert wurden; danach wieder in Alkohol aufgelöst und beim Erkalten als schneeweifse Flocken gefällt.

Es hat keinen Geruch, ist ganz weifs; spec. Gewicht bei 20° C. 1,032. Kann zu feinem Pulver gerieben werden, und ist bröcklich und glasartig von Bruch. Klebt, zwischen den Fingern gehalten, an dieselben. Bei 60° C. schmilzt es, und giebt beim Erkalten eine helle, durchscheinende, farblose Masse. Geschmolzen kann man es in sehr dünne Faden ziehen; kann bis 225° C. erhitzt werden, ohne seine Farbe zu verändern. In Wasser unlöslich; bei Erwärmung des Wassers bis 80° schmilzt es zu einer farblosen, zähen Flüssigkeit. Durch Alkohol, 30° Ph. Belg., wird es bei 20° C. in 324 Th. aufgelöst; bei Kochhitze in 44 Th.; in Aether in 1,5 Th. bei 20° C. löslich, und bildet, eher wie im Alkohol, einen Firnifs, der nach Abdampfung ein helles, durchsichtiges Harz zurückläfst. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur gelb und aufgelöst; bei Erwärmung schwarz und zersetzt. Durch Salpetersäure wird es gelb; durch Salzsäure nicht verändert, nur etwas aufgelöst, wie es gewöhnlich bei Harzen der Fall ist.

0,332, während einer halben Stunde in trocknem Ammoniakgas gehalten, nahm an Gewicht nicht zu. Das Harz war vorher fein pulverisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Experiment war keine atmosphärische Luft über dasselbe getrieben.

0,618 auf dieselbe Weise mit Salzsäuregas behandelt, nahm an Gewicht 0,003 zu. — Man kann also auf diese Weise keine Verbindung des Harzes darstellen.

Eine alkoholische Lösung des Harzes röthet Lackmuspapier nicht. In einer schwachen Kalilauge wird es bei gelinder Erwärmung in die feinsten Fäden vertheilt, welche sich von der an der Oberfläche schwimmenden Harz-Luftblase nach unten begeben. Bei Kochhitze wird es ganz in der Kalilauge vertheilt, welche dadurch ein

milchiges Ansehen erhält. In einer starken Kalilauge wird sie wenig aufgelöst.

Die alkoholische Lösung von Bleizucker fällt die alkoholische Lösung des Harzes nicht. Thut man Wasser zu der Mischung der beiden Flüssigkeiten (Bleizukker in Ueberschufs), so bildet sich ein flockiger Niederschlag. Dieser wird auf ein Filtrum gesammelt und abgespült, und über Schwefelsäure getrocknet. Bei gelinder Wärme erweicht er, und giebt eine Masse wie Emplast. Diapalmae.

0,788 hiervon verbrannt, gaben 0,177 Bleioxyd und Blei, wovon 0,099 Blei ist, oder:

Bleioxyd	0,1847	23,44
Harz	0,6033	76,56
	0,7880	100,00.

Dieses Harz gehört also nicht zu den indifferenten Harzen von Unverdorben, sondern zu den schwach negativen.

Ein Kaninchen wurde an einem Hinterfufs verwundet und 4 Milligrm. des Harzes in die Wunde gebracht, wobei das Thier ganz wohl blieb. Es hat also keine giftige Eigenschaft des Upas.

Die Analyse des Harzes ergab Folgendes:

I. 0,397 des über Schwefelsäure getrockneten Harzes gaben 1,191 Kohlensäure und 0,367 Wasser.

II. 0,543 gaben 0,500 Wasser.

III. 0,471 gaben 1,416 Kohlensäure.

In 100 Th. besteht also das Harz aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	83,023	83,129
Wasserstoff	10,272	10,232
Sauerstoff	6,705	6,639.

Die Zusammensetzung ist also folgende:

C.	16	1222,992	83,04
H.	24	149,755	10,17
O.	1	100,000	6,79
		1472,747	100,00.

Welches mit den Resultaten der Analyse ganz übereinstimmt, und ich durch die Zusammensetzung des Bleisalzes controliren konnte. Das Atomgewicht des Harzes, aus dem Bleisalz abgeleitet, ist nämlich:

$$4555{,}0 \times \tfrac{1}{3} = 1518{,}3$$

oder beinahe dasselbe, welches aus der Zusammensetzung angenommen ist.

Der Sauerstoff des Bleioxyds, welches mit 100 Theilen Harz verbunden ist, (30,615) beträgt $= 2{,}19509$ oder $\frac{1}{3}$ von 6,79.

Es ist möglich, dafs das Atom des Harzes drei oder zwei Mal gröfser ist, wie ich es angenommen habe, jedoch halte ich das nicht für wahrscheinlich, weil freie Essigsäure in der Flüssigkeit vorhanden war, woraus das Harz durch Wasser gefällt ward. Ich vermuthe, dafs 3 At. Harz sich mit 1 At. Bleioxyd verbunden haben.

Dieses Harz ist also ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, worin das C. zum H. im Verhältnifs von $1 : 1\frac{1}{2}$ vorhanden ist.

Myricin. Das bei der Analyse erhaltene Wachs ist ganz weifs, spröde, brennt mit Flamme, über 30° weich und biegsam. Bei 240° wird es zersetzt. Bei 35° schmilzt es. Spec. Gewicht 1,016 bei 20° C. Bei 20° C. wird es in 36,36 Th. Alkohol von 30° Ph. Belg. aufgelöst, in 63,6 Aether; in 5,51 Th. kochendem Alkohol und 3,6 kochendem Aether. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schwarz und zersetzt, durch Salpetersäure gelb, durch Salzsäure nicht verändert, durch Aetzkalilauge nicht aufgelöst, welche Eigenschaften alle auf das Myricin von John passen.

Um den Körper zu bestimmen, habe ich ihn analysirt:

I.	0,362 gab.	1,026	Kohlensäure.
II.	0,487 -	0,512	Wasser.
III.	0,5035 -	0,532	-
IV.	0,487 -	1,380	Kohlensäure,

welches in 100 Theilen giebt:

	I. II.	III. IV.
Kohlenstoff	78,370	78,356
Wasserstoff	11,682	11,740
Sauerstoff	9,948	9,904.

Die Zusammensetzung ist also verschieden von der des Wachses, welches Ettling analysirte und zusammengesetzt fand: $C^{18}H^{38}O$, welches in 100 Th. giebt C 80,321, H 13,842, O 5,837, eine Zusammensetzung, die für Cerin, Myricin und Cerain dieselbe ist.

Da es mir unmöglich war, das Sättigungsvermögen dieser Körper zu bestimmen, bin ich hinsichtlich der Zusammensetzung in Zweifel geblieben. — Ich habe ihn seiner Eigenschaften wegen Myricin genannt, wiewohl die Zusammensetzung von der, welche Ettling fand, verschieden ist.

Man kann die Zusammensetzung auf diese Art ausdrücken:

C.	10	764,370	78,26
H.	18	112,316	11,50
O.	1	100,000	10,24
		976,686	100,00.

Die Zusammensetzung wäre also: $C^{10}H^{16}+H^2O$, d. h. isomer oder polymer mit Cajeputöl, nach Blanchet's Analyse.

Bei der Frage, ob unser Körper von Myricin verschieden sey, mufs ich bemerken, dafs Ettling einen Unterschied von 78,86 und 81,15 im Carbongehalt vom

Cerin und Myricin fand, und dennoch beide auf $C^{18}H^{38}O$ bringt. Deshalb glaube ich nicht berechtigt zu seyn, den Körper anders als Myricin zu nennen. In dem Falle hat jedoch Myricin nicht dieselbe Zusammensetzung als Cerin und Cerain.

Die gefundene und die berechnete Zusammensetzung unseres Myricins stimmen ganz überein, und die Natur desselben berechtigen zur Vermuthung, dafs es ein Hydrat sey von $C^{10}H^{16}$ (1).

Anthiarin. Bei der Abdampfung einer wäfsrigen Lösung der Bestandtheile des Upas, welche in kaltem Alkohol aufgelöst waren, bildeten sich kleine Krystalle, ungefähr 3,56 Proc. Durch Abspühlen mit Wasser wurden sie, ohne Umkrystallisation, schon ziemlich weifs. Durch Auflösung in kochendem Wasser und Filtriren erstarrten sie jedoch zu schönen silberweifsen, glänzenden Krystallplättchen, die denen vom äpfelsauren Bleioxyd nicht ganz unähnlich sind. In diesen schönen Krystallen liegen die tödtlichen Kräfte des Giftes.

Sie sind ohne Geruch, werden bei 22°,5 C. in 254 Wasser, 70 Alkohol, 2792 Aether aufgelöst. Bei Siedhitze lösen 27,4 Th. Wasser, 1 Th. Anthiarin auf, welches bei Abkühlung als krystallische Streifen, wie bei Cremor tartari, gröfstentheils herausfällt. Es ist luftbeständig, verliert seinen Glanz nicht, zieht keine Feuchtigkeit an, und ist also in dieser Hinsicht vom *Curarin* verschieden. In verdünnten Säuren wird es aufgelöst, z. B. in Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der gewöhnlichen Temperatur braun und zersetzt; durch concentrirte Salpeter- oder Salzsäure wird es aufgelöst, ohne Verände-

1) Boussingault (*Ann. de chim. et de phys. T. XLIX p.* 19) hat Wachs von Ceroxylon Andicola zusammengesetzt gefunden aus C 81,6 — H 13,3 — O 5,1. Es war in Alkohol löslich, und also Cerin. [Vergl. auch die neuere Analyse des Bienenwachses von Hefs *in dies.* Ann. Bd. XLIII S. 382. *P.*]

rung der Farbe. Auch durch verdünnte Kali- und Ammoniaklösung wird es aufgelöst. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es viel leichter aufgenommen als von bloſsem Wasser.

Es ist specifisch schwerer als Wasser.

Um zu untersuchen, ob es vielleicht ein Salz und kein einfacher Pflanzenkörper sey, wurde eine Auflösung mit Magnesia gekocht. Die Magnesia, mit Alkohol ausgezogen, hatte an diesen nichts abgegeben; während der Abkühlung setzten sich aus der wäſsrigen Magnesialösung die nämlichen Krystalle ab, welche ganz dasselbe Aussehen wie vorher hatten.

Die wäſsrige Auflösung reagirt weder alkalisch noch sauer. Eben so wenig die Auflösung des mit Magnesia gekochten Anthiarins.

Bis 220°,6 C. erhitzt, schmilzt es zu einer hellen, durchscheinenden Flüssigkeit, und giebt nach Abkühlung eine glasartige feste Substanz; bei 240°,5 wird es braun, sublimirt nicht, sondern giebt Gasblasen, welche rothes Lackmuspapier nicht blau, sondern blaues roth färben.

I. 0,3872 lufttrocknes Anthiarin bis zu 112° C. erwärmt und durch einen Strom trockner Luft getrocknet, wogen dann 0,3412. Wasserverlust also: 0,0460.

II. 0,4508 lufttrocknes Anthiarin, auf dieselbe Art getrocknet, wogen 0,3974. Wasserverlust also: 0,0534.

Mit 100 Th. wasserfreien Anthiarins sind also an Krystallwasser verbunden:

I.	II.
13,48	13,44.

In dem Wassergehalt des Experiments I. ist an:

Sauerstoff	11,984
Wasserstoff	1,498
	13,482.

Um zu bestimmen, ob das Anthiarin sich mit Säuren

verbinde, wurden über die 0,3412 des I. Experiments Salzsäuregas getrieben, und darauf trockne atmosphärische Luft in der gewöhnlichen Temperatur während einer halben Stunde. Die Gewichtszunahme betrug 0,005. Bei 100° C. wurden diese jedoch ganz ausgetrieben. Mit Salzsäure verbindet es sich also nicht.

Mit Ammoniak, als Gas über trocknes Anthiarin getrieben, verbindet es sich etwas mehr, aber auch sehr lose.

Ueber 0,3986 trocknes Anthiarin wurde trocknes Ammoniak getrieben und dann trockne atmosphärische Luft, in gewöhnlicher Temperatur, während einer halben Stunde. Die Zunahme betrug 0,0212. Nachdem nochmals eine Viertelstunde lang atmosphärische Luft übergetrieben war, blieben nur 0,0126, und nach Erhitzung auf 100° C. nichts von Ammoniak übrig.

Es geht hieraus hervor, dafs das Anthiarin mehr Verwandtschaft zum Ammoniak als zur Salzsäure hat, obgleich auch jene gering ist.

Galläpfelaufgufs fällt eine Auflösung desselben in Wasser nicht, und das Anthiarin unterscheidet sich also in dieser Hinsicht von Pflanzenalkalien. Pelletier und Caventou haben das Gegentheil behauptet. Zu meinen Versuchen nahm ich eine Auflösung von ganz reinen Krystallen.

Die Analyse des Anthiarins gab folgende Resultate. Es enthielt keinen Stickstoff.

I. 0,242 bei 112° C. in trockner atmosphärischer Luft getrocknet, gaben 0,555 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

II. 0,245 mit Magnesia gekochten und aus Wasser krystallisirten Anthiarins, vorher bei 112° C. getrocknet, gaben 0,559 Kohlensäure und 0,163 Wasser. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,414	63,089
Wasserstoff	7,484	7,392
Sauerstoff	39,112	29,519.

Das einzige Mittel, welches ich finden konnte, um die Zusammensetzung in Atomen zu bestimmen, war der Krystallwassergehalt. Dieses verbürgt nun die folgende Zusammensetzung:

C.	14	1070,118	63,13
H.	20	124,796	7,37
O.	5	500,000	29,50
		1694,914	100,00.

Wenn man nämlich auf 1 Atom Anthiarin 2 Atome Krystallwasser berechnet, so wird das Atom des Anthiarins vom Wasser hergeleitet:

$$834{,}42 \times 2 = 1668{,}8.$$

Die Hälfte des Sauerstoffs des Krystallwassers, welches mit 100 Th. Anthiarin verbunden ist, ist =5,992, nach Versuch I, S. 425; dieses fünf Mal genommen, giebt 29,960, oder eben so viel als in 100 Th. Anthiarin vorkommen. Es sind also 5 At. Sauerstoff im Anthiarin.

Die Hälfte des Wasserstoffs des Krystallwassers ist nach Versuch I, S. 425, 0,749; diese 10 Mal genommen, ist =dem Wasserstoffgehalt des Anthiarins.

Uebrigens waren die getrockneten Krystalle in Glanz und Aussehen den nicht getrockneten ganz gleich.

Einem Kaninchen wurden in eine Wunde am Hinterfufs 2 Milligrm. Anthiarin gebracht, durch eine nasse Nadel. Nach einer halben Stunde wurde das Thier übel, stiefs seufzende Töne aus, safs still, zeigte dann und wann Zuckungen der Hals- und Gesichtsmuskeln, fiel um, stand wieder auf, konnte zwar hören, und sich noch nach 45′ und 50′ bewegen, zeigte aber erschwerte Respiration und Zuckungen der Halsmuskeln, wobei der Kopf stark nach hinten gezogen ward. Nach 1 St. hörten die Zuckungen auf und das Thier lag still. 1 St. 10′ stand es wieder auf, mit starkem Schütteln des Kopfes, 1 St. 20′ legte es den Kopf seitwärts nieder, 1 Stunde 24′ Convulsionen des ganzen Körpers und Tod. Nach dem

Tode noch einige Zuckungen der Halsmuskeln. Das Gehirn war voll Blut, der Magen, Gedärme, Lunge und Herz gesund. — Ich habe diese Versuche öfter wiederholt, und immer dieselben Erscheinungen gesehen.

Das reine Anthiarin ist jedoch nicht wirksamer als das Upas oder als einige Bestandtheile desselben, als Zucker, Extractivstoff, woran einiges Anthiarin klebt. Ich sah von dem letzteren in 2 bis 5 Minuten eine tödtliche Wirkung, während reines Anthiarin gewöhnlich erst nach einer Viertelstunde, zuweilen nach 2 Stunden zu wirken anfing. Bei einer Taube, in deren Fuſswunde Anthiarin gebracht war, sah ich einmal nur Brechen und Purgiren entstehen, ohne Convulsionen. Der Tod erfolgte jedoch nach einigen Stunden.

Die Erklärung ist sehr einfach. Das Anthiarin ist sehr schwer löslich. Mit Extract oder Zucker verbunden, löst es sich aber leicht auf. In Zucker ist es so leicht löslich, daſs es daraus nicht krystallisirt. — Hieraus erklärt sich die langsame Wirkung des reinen Anthiarins; fangen die Erscheinungen jedoch an, so sind sie sehr heftig. — Auch hat die Art der Verwundung hierbei einen bedeutenden Einfluſs. Bei zu heftiger Blutung sieht man eine schwache Wirkung, weil das Anthiarin aus der Wunde herausgetrieben wird; bei sehr geringer Blutung wirkt es auch sehr schwach. Nicht selten geschah es, daſs ich einige Milligramm reines Anthiarin in solch eine trockne Wunde brachte, ohne alle Wirkung, während 1 Tropfen der kalten Auflösung, worin nur $\frac{1}{251}$ Anthiarin ist, sogleich heftige Wirkung verursachte. Die Verwundung von Nerven scheint auch zur Heftigkeit der Erscheinungen beizutragen.

Zucker. Indem zu einer wäſsrigen Auflösung des braunen, aus der alkoholischen Tinktur des Upas zurückgebliebenen Extracts Alkohol gethan wurde, entstand ein Krystall-Präcipitat in der erwähnten Quantität.

Ich habe dieses Zucker genannt. Die wäſsrige Auf-

lösung riecht stark nach Zucker. Der trockne Stoff ist bräunlich, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Aus der wäfsrigen Lösung krystallisiren Krystallkörnchen von Zucker. Kocht man die Lösung mit Thierkohle, so erhält man reinere Krystalle. Mit essigsaurem Kupfer gekocht, schlägt sich Kupferoxydul nieder. Es ist also Zucker.

4 Milligrm. des nicht gereinigten wurden in die Wunde eines Kaninchens gebracht, ohne nachtheilige Wirkung in der ersten Stunde. Den folgenden Tag jedoch war das Thier gestorben. Es scheint also noch einiges Anthiarin am Zucker geklebt zu haben. — Von reinem Zukker geschah kein Nachtheil.

Extractivstoff. Nachdem aus dem wäfsrigen Extract des Upas der Zucker durch Alkohol gefällt worden, blieb ein sauer reagirender, zerfliefsender brauner Extract zurück, worin noch einiges Anthiarin und Zukker aufgelöst war. Die Säure war Essigsäure, durch Gährung der Bestandtheile des Extracts entstanden. Dieses Extract hatte selbst eine kräftigere Wirkung als das Anthiarin, welches von der Säure, die das Anthiarin löslich macht, herrührt.

In die Hinterfufs-Wunde eines Kaninchens wurden 4 Milligrm. von diesem Extract gebracht; nach 1 Min. entstanden Convulsionen, und nach 4 Min. war das Thier unter heftigen Zuckungen gestorben. Auf gleiche Weise experimentirte ich mit einer Taube, welche binnen 5 Min. erbrach, viele Stunden Brechen und Purgiren zeigte, ohne Convulsionen. Den folgenden Tag war das Thier todt.

Durch Kochen dieses Extracts mit Kohle erhielt ich eine helle klare Auflösung. Da diese jedoch noch viel Zucker enthielt, krystallisirte das Anthiarin schwierig. Selbst durch Kochen mit Magnesia geschah diefs nicht, da die Quantität Zucker zu bedeutend war. Der Zukker wurde also durch Alkohol ausgeschieden. Aus 10,84 wurde 0,325 Zucker gefällt, während aus der alkoholi-

schen Lösung durch Abdampfungen, Auflösungen mit Wasser und Krystallisiren kein Anthiarin mehr erhalten ward. Aus diesem Versuche habe ich die Quantität Zukker und Extractivstoff hergeleitet, die ich früher zum Ganzen in Rechnung brachte.

Schlufs.

Man findet also im Upas des javanischen Giftbaumes (*Anthiaris toxicaria*) einen eigenen Stoff, welcher noch in keinem anderen Körper nachgewiesen ist. — Dieser Stoff ist nicht flüchtig. Was man jetzt noch von der nachtheiligen Wirkung der Aushauchung dieses Baumes erzählt, hat die Erfahrung keineswegs bestätigt [1]. Weder mein treuer Amanuensis, noch ich selbst, haben in allen den Wochen, in welchen wir mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt waren, einige nachtheilige Wirkung auf die Gesundheit verspürt. Die Versuche geschahen zufälligerweise in einem kleinen engen Locale. — Auch von Exanthemen habe ich nichts verspürt.

Von der anderen Seite bestätigt es sich, dafs das Upas höchst giftig sey; ein einzelner Bestandtheil desselben enthält diese Kräfte, nämlich das Anthiarin, ein Körper, welcher durch den Mangel an Stickstoff sich von Pflanzenalkalien unterscheidet.

Das Anthiarin ist für sich selbst weniger giftig, weil es schwerlöslich ist; in aufgelöster Gestalt jedoch übt es eine schauderhafte Wirkung aus. Hieraus erklärt sich die heftige Wirkung des Extracts.

Ob eine Absorption und Circulation des Stoffes durch den Körper zu seiner Wirkung nöthig sey, möchte ich bezweifeln. Im löslichen Zustande in eine Wunde gebracht, wirkt es in 1 Minute.

Einige Bestandtheile des Upas sind im Stande die

1) Vergleiche die Notiz im vorigen Bande dieser Annalen, S. 417. *P.*

Wirkung des Anthiarins zu erhöhen, als der Extractivstoff und der Zucker. Durch den Eiweifsstoff klebt das Gift an den damit bestrichenen Körpern, z. B. den Pfeilen, und durch das Harz und das Wachs wird es dann gegen den zerstörenden Einflufs der Luft beschützt. Deshalb bleiben solche Pfeile mehre Jahre giftig.

Wegen dieses Gehaltes an Harz, Wachs und Gummi mufs solch ein Giftpfeil einige Zeit in der Wunde bleiben, um seine Wirkung ausüben zu können.

Das Harz und Wachs sind die Körper, welche mit dem coagulirten Albumin das Häutchen auf der Oberfläche einer erwärmten Upas-Auflösung bildeten, wie Pelletier und Caventou wahrgenommen haben. Diefs mufs aber nicht einem besonderen Körper, sondern einer Verbindung von mehreren zugeschrieben werden.

Alle die Zumischungen, welche man gewöhnlich zum Safte des Baumes hinzufügt, können die Wirkung des Giftes an sich nicht erhöhen. Nur die reizenden Körper können, wie Hr. Prof. Blume richtig bemerkt, indem sie die Absorptions-Thätigkeit der Wunde erhöhen, die Giftwirkung verstärken. Ein mit warmem Wasser bereitetes Extract würde jedoch eine weit heftigere Wirkung ausüben, als der verdickte Saft selbst. Das Harz, Wachs und Eiweifs, welche der Giftwirkung entgegenstehen, werden dann zurückgehalten. Kaum kann man indessen sagen: entgegenstehen, denn das Anthiarin scheint ein an sich todbringender Körper zu seyn.

Es ist jetzt sehr wichtig, die Bestandtheile des *Anthiaris innoxia*, welche in der *Rumphia* beschrieben ist, kennen zu lernen. Prof. Blume hat sie mir freundlich zugesagt. Die indische Flora enthält auch für den Chemiker viel Interessantes. Ein stolzer Baum, von 100 Fufs Höhe und 18 Fufs von Umfang, der Jahrhunderten Trotz bietet, enthält einen Stoff, der in Bruchtheilen eines Granes das Leben von Menschen und Thieren vernichtet. — Die eigenthümlichen Formen und Farben der

indischen Pflanzen verrathen auch viele Eigenthümlichkeiten in materieller Zusammensetzung.

Anmerkung. Ich habe in diesem Auszuge blofs den chemischen Theil aufgenommen, das Geschichtliche und Naturhistorische findet sich in *Natuur en Scheikundig Archief, Deel* 5 *Stuk* 2.

Rotterdam, im August 1837.

III. *Ueber die Zusammensetzung der Pektinsäure und des Pektins; von G. J. Mulder.*

(Aus dem von Hrn. Verfasser, gemeinschaftlich mit den HH. Miquel und Wenckebach redigirten und übersandten *Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande, Année* 1838.)

Payen, Braconnot und Vauquelin haben in einer grofsen Anzahl pflänzlicher Substanzen einen eigenthümlichen Stoff, *Pektin* genannt, aufgefunden, welcher, wenn man diese Substanzen mit Wasser kocht, die Eigenschaft besitzt, eine Gallerte zu bilden. Nach Braconnot findet sich das *Pektin* in den meisten Früchten und in Baumrinden, während eine Abänderung desselben, Namens *Pektinsäure* (*acide pectique*) [1]), in den meisten Wurzeln, Stengeln und Blättern krautartiger Pflanzen vorkommt. Durch Kochen mit Alkalien verwandelt sich das Pektin in Pektinsäure, welche, wie das Pektin, die Eigenschaft, Gallerte zu bilden, besitzt, aber Lackmuspapier röthet.

ist

1) In der Regel ist *acide pectique* durch *pektische Säure* übersetzt worden; da man aber aus diesem Namen kein Adjectiv bilden kann, was doch zur Benennung der Salze, nach unserer Nomenclatur, nothwendig ist, so wurden hier die Worte: *Pektinsäure, pektinsaure Salze* u. s. w. gewählt; *Pektsäure, pektsaure Salze* zu sagen, würde freilich kürzer seyn. *P.*

Die Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Körper ist von grofser Wichtigkeit für die Pflanzenchemie. Allgemein verbreitet in den Pflanzen, spielen sie ohne Zweifel eine interessante Rolle bei der Umwandlung einer Substanz in eine andere.

Ich habe beide Körper untersucht und sie nicht verschieden gefunden. Beide sind Verbindungen einer und derselben, noch nicht isolirten Substanz mit alkalischen Basen, und der einzige Unterschied zwischen ihnen besteht in der Menge der Basen, die mit dem elektronegativen Körper, den wir mit seinem Entdecker *Pektinsäure* nennen wollen, verbunden sind.

Die untersuchte Pektinsäure war gewonnen aus süfsen und sauren Aepfeln, aus Mohrrüben und Steckrüben, um so dem Uebelstande der Unreinigkeiten, die so oft die fixen und unkrystallinischen organischen Substanzen begleiten, zuvorzukommen. Die Darstellung der Säure bestand in der Zerkleinerung der Substanzen, Abwaschung mit Wasser, bis dieses klar und farblos aus der Presse lief, Kochung des Marks mit Wasser und einer zur genauen Sättigung der Säure hinlänglichen Menge Aetzkali, Filtration, Fällung der Pektinsäure mit Salzsäure oder Neutralsalzen, und Aussüfsung des Niederschlags mit Wasser, bis dieses keine Reaction von den zur Fällung angewandten Substanzen mehr zeigte. War die Säure gefärbt, wie das der Fall ist bei der aus Mohrrüben, durch Carotin, bei der aus Aepfeln, besonders aus süfsen, durch Gerbstoff [1]), so behandelte ich sie mit Alkohol. Die Säure aus den Steckrüben ist vollkommen durchsichtig und farblos.

Das Pektin wurde erhalten, indem die durch Auspressung und Filtration gewonnenen Säfte durch Alkohol gefällt wurden. Das entstandene Gerinsel wurde

1) In den Aepfeln findet man eine grofse Menge, die Eisensalze schwärzender Gerbsäure. Das Daseyn dieser Säure ist erste Ursache der Farbenveränderung zerschnittener Aepfel.

mit kochendem Alkohol behandelt, um den Zucker, die Aepfelsäure, und, bei Aepfeln, den Gerbstoff, oder, bei Mohrrüben, das Carotin u. s. w. zu lösen.

Zunächst wollen wir die Identität der Beschaffenheit des Pektins und der Pektinsäure nachweisen. Kocht man aus Aepfeln bereitetes Pektin, welches durch Alkohol gereinigt und im Wasser vertheilt worden ist, mit Bleioxydhydrat, so wird es vollständig gefällt. Die darüberstehende Flüssigkeit wird klar und farblos. Setzt man Bleiessig zu Pektin, das in Wasser eingerührt worden, so wird es ebenfalls ganz niedergeschlagen. Getrocknet bei 120° C., wie alle folgende Substanzen, wurden mit ihm nachstehende Resultate erhalten:

Pektin aus süſsen Aepfeln. — 0,220 verbrannt, hinterlieſsen 0,013 Asche. — 0,481, worin also 0,4526 reines Pektin, gaben 0,740 Kohlensäure und 0,218 Wasser.

Pektin aus sauren Aepfeln. — 0,268 hinterlieſsen 0,025 Asche. — 0,530, worin 0,4806 reines Pektin, gaben 0,797 Kohlensäure und 0,237 Wasser.

Pektin durch Bleiessig mit Bleioxyd verbunden. — 0,723 verbrannt, hinterlieſsen 0,393, worin 0,213 metallisches Blei. Dieſs giebt: 0,3136 Pektin + 0,4094 Bleioxyd = 0,723. Und für das Atomgewicht des Pektins 1068×2 = 2136.

0,601 dieser Verbindung, worin 0,2607 Pektin, gaben 0,430 Kohlensäure und 0,126 Wasser. Hieraus folgt für die Zusammensetzung des *Pektins* in 100:

	aus süſsen Aepfeln.	aus sauren Aepfeln.	in der Bleiverbindung.
Kohlenstoff	45,198	45,853	45,608
Wasserstoff	5,352	5,479	5,370
Sauerstoff	49,450	48,668	49,022.

Das Pektin aus Aepfeln giebt nach der Verbrennung eine Asche, die fast reiner Kalk ist, gemengt mit etwas *Eisenoxyd* und Kieselsäure. Die Menge derselben be-

trägt aus süfsen Aepfeln 5,91 und aus sauren Aepfeln 9,33 Proc. Nach reinem Kalk berechnet, würde hieraus das Atomgewicht des Pektins seyn: aus süfsen Aepfeln $=6024\times\frac{1}{3}=2008$, aus sauren Aepfeln $=3816\times\frac{1}{2}=1908$.

Die oben erwähnte *Pektinsäure* lieferte bei der Analyse folgende Resultate.

Säure aus Mohrrüben. 0,144 hinterliefsen 0,006 oder 4,17 Proc. Asche, die nur Kalk und Spuren von Kieselsäure enthielt. — I. 0,602, worin 0,577 reiner Säure, gaben 0,949 Kohlensäure und 0,280 Wasser. — II. 0,354, worin 0,3393 reiner Säure, gaben 0,558 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Darnach sind in 100:

	I.	II.	At.		Berechn.
Kohle	45,477	45,473	12	917,244	45,47
Wasserstoff	5,392	5,270	16	99,837	4,95
Sauerstoff	49,131	49,257	10	1000,000	49,58
				2017,081	100,00.

Berechnet man das Atomgewicht der Pektinsäure nach den 4,17 Proc. Asche, und betrachtet diese als reinen Kalk, so ergiebt sich dasselbe $=8537\times\frac{1}{4}=2136$.

Es unterliegt also keinem Zweifel mehr, dafs die Pektinsäure und das Pektin dieselben Substanzen sind, dafs das Pektin ein Pektat, hauptsächlich von Kalk, und die Pektinsäure ein anderes saures Pektat ist. Es war mir unmöglich, allen Kalk durch eine Säure auszuziehen. Bald werden wir andere, aber immer feste Verbindungen kennen lernen.

Pektinsaures Bleioxyd aus Mohrrüben, gefällt durch Bleiessig aus einer Lösung von neutralem pektinsauren Kali; — 0,457 gaben 0,190 Bleioxyd, woraus das Atomgewicht der Pektinsäure $=1960$. Es verbinden sich also 7,11 Oxyd mit 100 Säure. In 7,11 Bleioxyd sind aber 5,0986 Sauerstoff; es entspricht diefs der Formel, d. h.

$\frac{1}{10}$ des Sauerstoffs der Pektinsäure. — 0,797, worin 0,466 Pektinsäure, gaben 0,772 Kohlensäure und 0,216 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus Mohrrüben, gefällt durch schwefelsaures Kupferoxyd aus demselben pektinsauren Kali. I. 0,399 gaben 0,074 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht der Säure =2177; II. 0,310 gaben 0,057 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht =2200. — I. 0,717, worin 0,586 reiner Säure, gaben 0,961 Kohlensäure und 0,275 Wasser; II. 0,537, worin 0,438 reiner Säure, gaben 0,720 Kohlensäure und 0,206 Wasser.

Hieraus ergiebt sich für die Zusammensetzung der *Pektinsäure aus Mohrrüben* in 100 aus dem:

	Bleisalz.	Kupfersalz.	
		I.	II.
Kohle	45,808	45,345	45,454
Wasserstoff	5,150	5,214	5,226
Sauerstoff	49,142	49,441	49,320.

Pektinsaurer Kalk aus Mohrrüben, gefällt durch Chlorcalcium aus demselben pektinsauren Kalk. I. 0,686 verbrannt, und der Rückstand in Sulphat verwandelt, gaben 0,167 schwefels. Kalk. II. 0,915 gaben 0,240 schwefels. Kalk. Betrachtet man diefs Kalksalz als ein Sesquipectat, so ist das Atomgewicht der Säure aus I. $=3183\times\frac{2}{3}=2122$, aus II. $=3304\times\frac{2}{3}=2202$. Hieraus folgt, dafs der Kalk, welcher in der sogenannten reinen Säure enthalten ist, nur als chemisch verbunden mit dieser Säure betrachtet werden kann. Dieser Kalk ist ohne Zweifel die Ursache der Veränderlichkeit der Salze, die aus Neutralsalzen mit einem und demselben Kalisalz gebildet werden. Diefs Kalisalz ist also ein wahres Doppelsalz, ein pektinsaures Kalk-Kali.

Pektinsäure aus süfsen Aepfeln. 0,114 gaben 0,007 oder 6,1 Proc. Asche, die nur Kalk mit Spuren von Kieselsäure enthielt. Wird diese Asche als reiner Kalk betrachtet, so ist das Atomgewicht der Säure $=5836\times\frac{1}{3}$

1945. Die Pektinsäure dieser Aepfel ist also ein Tripectat von Kalk. — 0,248, worin 0,233 reiner Säure, gaben 0,381 Kohlensäure und 0,110 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus süfsen Aepfeln, gefällt durch schwefelsaures Kupferoxyd aus neutralem pektinsauren Kali von Aepfeln. I. 0,180 gaben 0,047 Kupferoxyd. II. 0,345 gaben 0,091 Kupferoxyd. Daraus das Atomgewicht der Säure, I. $=1399\times\frac{3}{2}=2098{,}5$. II. $=1384\times\frac{3}{2}=2076$. Diefs ist also eine Variation der Salze, die durch ein neutrales Metallsalz aus neutralem pektinsauren Kali gefällt werden. — 0,386 pektinsaures Kupferoxyd, worin 0,2842 Säure, gaben 0,468 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

Pektinsaurer Baryt aus süfsen Aepfeln, von anderer Bereitung und anderen Aepfeln, gefällt durch Chlorbarium aus neutralem pektinsauren Kali. 0,288 verbrannt und der Rückstand durch Schwefelsäure in Sulphat verwandelt, gaben 0,088 schwefelsauren Baryt. Daher 0,05775 Baryt $+$ 0,23025 Pektinsäure $=$ 0,288. Diefs giebt für das Atomgewicht der Säure $=3815\times\frac{1}{2}=1907{,}6$. — 0,6095 pektinsaurer Baryt, worin 0,4873 Pektinsäure, gaben 0,775 Kohlensäure und 0,219 Wasser. In den 0,1222 Baryt blieben 0,0354 Kohlensäure. Die Menge der Kohlensäure ist also $=$ 0,8104.

Nach diesen Resultaten ist also die Zusammensetzung der *Pektinsäure aus süfsen Aepfeln:*

	der freien.	der im Kupfersalz.	der im Barytsalz.
Kohle	45,214	45,471	45,984
Wasserstoff	5,245	5,161	4,994
Sauerstoff	49,541	49,368	49,022.

In dem pektinsauren Baryt aus Aepfeln stehen die Kohlensäure-Mengen, 0,775 und 0,0354, in dem Verhältnifs $=22:1$. Daraus ergeben sich $1+\frac{22}{2}$ oder 12 At. Kohlenstoff in der Pektinsäure.

Wie schon zu Anfang dieses Aufsatzes gesagt, geben

die Steckrüben (*Navets*) eine reinere Pektinsäure, als die anderen Substanzen.

Pektinsäure aus Steckrüben. 0,301 gab. 0,010 Asche, bestehend aus Kalk; hiernach ist das Atomgewicht $10723 \times \frac{1}{5}$ $= 2145$. 0,270, worin 0,261 reiner Pektinsäure, gaben 0,431 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Pektinsaures Kupferoxyd aus Steckrüben, durch schwefelsaures Kupfer aus neutralem pektinsauren Kali gefällt. I. 0,277 gaben 0,048 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht $= 2356$. II. 0,2355 gaben 0,0395 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht $= 2460$. 0,442, worin 0,3654 Pektinsäure, nach I., gaben 0,600 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

Pektinsaurer Baryt aus Steckrüben, gefällt mit Chlorbarium aus demselben pektins. Kali. 0,227 verbrannt und der Rückstand in Sulphat verwandelt, gaben 0,083 schwefels. Baryt, daher 0,227 Barytsalz $= 0{,}0545$ Baryt $+ 0{,}1725$ Pektinsäure, und das Atomgewicht dieser Säure $= 3028{,}7 \times \frac{2}{3} = 2019{,}2$. 0,5515, worin 0,4191 Pektinsäure, gaben 0,648 Kohlensäure und 0,188 Wasser. Es bleiben 0,0395 Kohlensäure verbunden mit den 0,1324 Baryt. Die gesammte Menge der Kohlensäure ist also $= 0{,}6875$. 1 At. Kohlensäure bleibt in der Verbrennungsröhre. $0{,}0395 : 0{,}648 = 1 : 16{,}4$; $16{,}4 \times \frac{2}{3} = 10{,}93$ oder 11. Die Menge der beim Baryt gebliebenen Kohlensäure würde also, wenn das Salz ein neutrales war, sich zur Menge der im Condensator gewogenen Säure verhalten $= 1 : 11$. Diefs giebt 12 At. Kohlenstoff in der Pektinsäure:

	Pektinsäure aus Steckrüben		
	frei.	im Kupfersalz.	im Barytsalz.
Kohlenstoff	45,661	45,405	45,359
Wasserstoff	5,364	5,200	4,984
Sauerstoff	48,975	49,395	49,657.

Der Wasserstoff wurde durch Ammoniak controlirt. 0,437 Pektinsäure aus Mohrrüben, getrocknet bei 130° C., hatten, nachdem sie eine Stunde lang in einem Strom trocknen Ammoniakgases, und darauf eine halbe Stunde lang, bei gewöhnlicher Temperatur, in einem Strom trockner atmosphärischer Luft gehalten worden, 0,015 gewonnen. Diefs giebt das Atomgewicht der Pektinsäure $=6248\times\frac{1}{3}=2082,7$, abgeleitet von $\bar{P}^3 NH^3$.

In den 3,43 Ammoniak, die mit 100 Pektinsäure verbunden sind, ist die Wasserstoffmenge $=0,598878$; diese Zahl dividirt durch 4,95, die Wasserstoffmenge in der Pektinsäure, nach der Formel, giebt 8,3. Der Wasserstoff des Ammoniaks in der doppelt-basischen Verbindung verhält sich also zum Wasserstoff der Pektinsäure $=1 : 8,3$, was mit 16 At. Wasserstoff in der Formel übereinkommt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers entwichen die 0,015 Ammoniak gänzlich, während von einem neuen Strom Ammoniakgases wiederum genau 0,015 Ammoniak von der Pektinsäure aufgenommen wurde. In einem Strom von Chlorwasserstoffsäure nahm die Pektinsäure nichts auf.

Pektinsäure, die bei 100° C. getrocknet worden, mit Bleioxyd und Wasser gemischt, und dann abermals bei 100° getrocknet, verlor nichts; derselbe Versuch, bei 130° wiederholt, gab dasselbe Resultat.

Aus diesen Versuchen glaube ich schliefsen zu können:

1) Dafs das Pektin und die Pektinsäure nur durch den Gehalt an unorganischen Körpern verschieden sind.

2) Dafs die Pektinsäure bei 100° kein gebundenes Wasser enthält.

3) Dafs die Pektinsäure aus Aepfeln, Mohr- und Steckrüben dieselbe Zusammensetzung hat, dafs man sie aber als ein Tri-, Quadri-, Quinti-Pectat von Kalk und nicht als reine Pektinsäure betrachten darf.

4) Dafs die Pektinsäure aus $C^{12}H^{16}O^{10}$ besteht, und

4 At. Wasserstoff weniger als der Zucker ($C^{12}H^{20}O^{10}$), und 2 At. Sauerstoff mehr als die Holzfaser ($C^{12}H^{16}O^{8}$) enthält.

5) Dafs die Pektinsäure eine von der Natur wahrscheinlich zur Umwandlung der Holzfaser in Zucker angewandte Substanz ist, was das allgemeine Vorkommen des Pektins in Zucker liefernden Pflanzen erklärt.

Ich mufs hinzufügen, dafs die Pektinsäure schwierig zu verbrennen ist, und dafs man sie daher sehr innig mit dem Kupferoxyd mengen, oder statt dessen chromsaures Blei oder chromsaures Kali anwenden mufs, wenn man nicht Kohlenstoff in der Analyse verlieren will. Die angeführten Analysen sind auf diese drei Weisen angestellt.

IV. *Ueber das Chondrin; von G. J. Mulder.*

Dieser von v. Müller [1]) entdeckte Leim besitzt nicht blofs Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Leimstoff abgehen, sondern er hat auch eine besondere Zusammensetzung. Das von mir untersuchte Chondrin hatte ich durch Auskochen menschlicher Rippenknochen erlangt. Das Decoct wurde bis zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser aufgelöst, durch Papier filtrirt, abgedampft und mit Alkohol ausgekocht.

1,488 davon bei 130° getrocknet, wurden in concentrirter Salpetersäure aufgelöst, um den freien Schwefel zu oxydiren. Mit Chlorbarium gefällt, erhielt ich 0,199 schwefelsauren Baryt. In 100 Th. Chondrin sind also 1,85 Schwefel. — 1,198 mit Salpeter verbrannt, gaben 0,156 schwefelsauren Baryt oder 1,80 Proc. Schwefel.

Da sich jedoch auch schwefelsaure Salze im Chondrin befinden, wurde die dazu gehörige Quantität Schwefelsäure in folgender Weise bestimmt.

1) Annal. Bd. XXXVIII S. 305.

1,260 wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und wieder mit Chlorbarium gefällt; ich erhielt 0,134 schwefelsauren Baryt, so dafs in 100 Th. Chondrin 1,47 Schwefel enthalten sind. Also ist 1,85 — 1,47 = 0,38 Schwefel, als solcher im Chondrin vorhanden.

Nachdem der Baryt aus der Flüssigkeit entfernt worden, wurde das Chondrin nach der Berthier'schen Methode auf Phosphor untersucht. Der von den 1,488 herstammenden Flüssigkeit wurden 0,439 in Salpetersäure aufgelöstes Eisen hinzugefügt und durch Ammoniak gefällt. Dieses Eisen giebt 0,62996 Oxyd. Ich erhielt 0,673, also 0,043 Phosphorsäure. In 100 Chondrin sind also 0,13 Phosphor.

Der von den 1,260 herstammenden Flüssigkeit wurden 0,135 in Salpetersäure aufgelöstes Eisen hinzugefügt, welches 0,62423 Oxyd giebt; ich erhielt 0,661, also 0,037 Phosphorsäure. In 100 Chondrin sind also 0,13 Phosphor.

Es giebt also keinen freien Phosphor im Chondrin, sondern blofs Phosphorsäure.

Frühere mit Kupferoxyd gemachte Analysen des Chondrins gaben:

Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
50,631	50,607	6,536	6,675.

Indem ich jetzt, nach dem Rath des Hrn. Berzelius, mit Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannte, erhielt ich folgende Resultate:

0,314, bei 130° getrocknet, gaben 0,020 Asche, also 6,37 Proc. — 0,626, worin 0,580 reinen Chondrins, gaben 1,048 Kohlensäure und 0,346 Wasser. In 100 Th. sind also C = 49,96; H = 6,63.

0,330 Chondrin von einem anderen Decoct gaben 0,016 oder 4,09 Proc. Asche.

I. 0,616 gaben vor dem Versuch 200,5 C.C. Stickstoff, bei 14° und 773mm,8

nach demselb. 272,0 C.C. Stickst. bei 16°,25 u. 775mm,5

oder 14,57 Proc. in Gewicht.

II. 0,523 gaben vor dem Versuch 194,5 C.C. Stickstoff,
bei 14°,75 und 769mm
nach demselb. 256,0 C.C. Stickst. bei 16° u. 770mm
oder 14,44 Proc. in Gewicht.

Die Zusammensetzung des Chondrins ist also, den Schwefel als 1 At. berechnet:

	Gefunden.			Berechnet.
Kohlenstoff	49,96	320	24459,84	49,93
Wasserstoff	6,63	520	3244,70	6,61
Stickstoff	14,44	80	7081,44	14,47
Sauerstoff	28,59	140	14000,00	28,58
Schwefel	0,38	1	201,17	0,41
	100,00		48987,15	100,00.

Das Chondrin giebt einen Niederschlag mit schwefelsaurem Eisenoxyd; gut ausgesüfst, enthält derselbe Sulphas bifetricus und Chondrin.

0,511 solchen Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0,035 Eisenoxyd.

0,577 gaben, nachdem sie in verdünnter Salzsäure aufgelöst worden waren, mit Chlorbarium 0,094 schwefelsauren Baryt. In 100 Th. besteht dieser Niederschlag also aus:

Eisenoxyd	6,81	12,41
Schwefelsäure	5,60	
Chondrin		87,59.
		100,00.

Wenn 1 At. Chondrin mit 2 At. $\dddot{F}^2 \dot{S}^3$ verbunden ist, so ist das Atomgewicht des Chondrins 24420×2 =48840. — Es scheint also wohl, dafs der Schwefel sich als 1 At. mit 1 At. des quaternären organischen Körpers verbindet.

V. *Vorläufige Resultate der Zerlegung verschiedener thierischer Stoffe; von G. J. Mulder.*

Ich habe die Untersuchungen thierischer Stoffe, welche ich früher in den Annalen mittheilte, fortgesetzt, und bin hierin den Bemerkungen des Hrn. Berzelius vielen Dank schuldig. Bei den früheren Versuchen war der Schwefel- und Phosphorgehalt des Faser- und des Eiweifsstoffes nicht beachtet. Diese Körper, vom Schwefel und Phosphor befreit, wurden analysirt, um zu bestimmen, auf welche Art diese Stoffe sich darin befinden. Endlich fand ich neue Verbindungen der organischen Stoffe mit metallischen Oxyden, die ganz frei von allen Beimischungen natürlicher Salze von Eiweifs und Faserstoff waren. — Durch diese Untersuchungen bin ich zu den folgenden Resultaten gekommen.

1) Im Eiweifs von Hühnereiern und im Faserstoff des Blutes findet sich dieselbe Quantität freien Schwefels, 0,36 und 0,38 Proc., im Serum eine doppelte, 0,74 Procent.

2) Diese drei Körper enthalten eine gleiche Quantität freien Phosphors, 0,33 Proc. Er findet sich als SPh im Faserstoff und Eiweifs von Eiern; als $\mathrm{\bar{S}Ph}$ im Blutserum.

3) Indem ich bei der Analyse eine neue Methode befolgte, welche Hr. Berzelius mir mittheilte, wobei der Schwefel ganz in der Verbrennungsröhre zurückgehalten werden, und der Phosphor keine Kohle einschliefsen kann, wenn derselbe bei der Verbrennung in Phosphorsäure verändert wird, ist die Differenz verschwunden, welche, nach meiner früheren Analyse, sich im Kohlengehalt zwischen Faser- und Eiweifsstoff ergeben hatte. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ist bei der

Wiederholung der Analysen derselbe geblieben, wie früher.

4) Eine Lösung von Faser- und Eiweifsstoff in verdünnter Aetzkalilauge durch Essigsäure gefällt, hat mir einen völlig reinen organischen Stoff gegeben, frei von Schwefel und Phosphor und von allen beigemischten Säuren und Basen, die gewöhnlich darin vorhanden sind. Das Atomgewicht dieses Stoffes ergab sich hierbei =55458; die Zusammensetzung $=C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}$=55295,28.

5) Pflanzeneiweifs, vom Gluten gesäubert und auf dieselbe Art vom Schwefel und Phosphor befreit, hat dieselbe Zusammensetzung.

6) Auf 1 At. SPh und SPh berechnet, stimmt die Zusammensetzung des schwefel- und phosphorhaltigen Fibrins, Albumins und Serums mit der aus der Analyse hergeleiteten überein. Serum ist $SPh+C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}$, Fibrin und Eiweifs von Eiern $SPh+C^{400}H^{620}N^{100}O^{120}$.

7) Die Salze, welche mit Fibrin, Eiweifsstoff und Serum verbunden sind, machen eine genaue Bestimmung des Sättigungsvermögens dieser Stoffe unmöglich. Es ist dann eine Quantität phosphorsaurer Kalk vorhanden, wovon der Phosphorgehalt gerade gleich ist der Quantität freien Phosphors, welcher sich in dem organischen Stoffe findet, d. h. 0,36 bis 0,35 Proc. Bemerkenswerth ist die Quantität Chlornatrium, welche im Eiweifsstoff von Eiern vorhanden ist, nämlich 2,40 Proc. Durch diese und andere Salze werden alle in Eiweifs-, Serum- und Fibrin-Lösungen gebildete Präcipitate, Doppelsalze oder Mischungen von Albuminaten mit Phosphaten, Sulphaten, Chlorureten.

8) Metallische Oxyde fällen sich mit Eiweifs und Fibrin, und mit den Säuren der natürlichen Salze, jedoch nicht mit den metallischen Salzen als solche. Ich habe die Versuche des Hrn. C. G. Mitscherlich wiederholt, jedoch andere Resultate erhalten. Ein Albuminas Cupri giebt nicht mehr Schwefelsäure als blofser Ei-

weifsstoff, wenn man den Niederschlag gut ausgesüfst hat. Diese Schwefelsäure entsteht aus dem oxydirten Schwefel der organischen Stoffe. Man kann den Niederschlag vollkommen auswaschen. Auch der so oft untersuchte Niederschlag von Sublimat und Eiweifs ist frei von Chlor, bis auf eine geringe Quantität (0,3 bis 0,4 Proc.), welche als Calomel in dem Albuminat und Phosphat des Quecksilbers vorkommt. Dieser Calomel ist aus der Reduction des Sublimats durch den freien Phosphor des Eiweifsstoffes gebildet. Phosphor mit Sublimatsolution geschüttelt, giebt Calomel. — Aller dieser Beimischungen wegen müssen also die Quantitäten Oxyde, welche früher als blofs mit Eiweifsstoff verbunden erwähnt wurden, reducirt werden.

9) Bei Zersetzung von Eiweifs, Fleisch und Leim durch Kali oder Schwefelsäure erhält man dieselben Producte. Das *Leucin* von Braconnot besteht aus

$$C^{12}H^{24}N^{2}O^{4}.$$

Braconnot hat es nicht völlig rein gekannt. Bei 170° C. ist es ganz sublimirbar. Der Gelatina-Zucker von Braconnot besteht aus $C^{8}H^{14}N^{4}O^{5}+2H^{2}O$. Diese 2 At. Wasser können nicht durch blofse Wärme, sondern nur durch Bleioxyd ausgetrieben werden.

VI. *Ueber die Auffindung der Strontianerde; von Heinrich Rose.*

Die Auffindung der Strontianerde bei qualitativen Untersuchungen hat in sofern Schwierigkeiten, als alle Fällungsmittel derselben auch die Baryterde und die Kalkerde mehr oder weniger vollständig niederschlagen. In allen Fällen steht das Verhalten der Strontianerde zu den Reagentien in der Mitte zwischen dem der Baryterde und dem der Kalkerde. Einige Reagentien, wie z. B. Schwefelsäure, Auflösungen von chromsaurem Kali,

bernsteinsaurem Ammoniak, jodsaurem Natron u. s. w., fällen am vollständigsten die Baryterde aus ihren Auflösungen, weniger vollständig die Strontianerde, und am wenigsten die Kalkerde; andere, wie z. B. Auflösungen von oxalsaurem Alkali, verhalten sich umgekehrt; sie fällen am vollständigsten die Kalkerde aus ihren Auflösungen, weniger vollständig die Strontianerde, und noch weniger vollständig die Baryterde. Es giebt ferner Reagentien, welche Strontianerde und Kalkerde nicht fällen, wohl aber Baryterde, wie z. B. Kieselfluorwasserstoffsäure; so wie auch solche, durch welchem an Baryterde und Strontianerde in ihren Auflösungen sicher von Kalkerdeauflösungen unterscheiden kann, wie die Gypsauflösung. Aber es ist kein Reagenz bekannt, welches sich gegen Baryt- und Kalkerdeauflösungen ähnlich, und verschieden gegen Strontianerdeauflösung verhält. Ein solches Reagenz ist indessen die Auflösung von Kaliumeisencyanür. Diese bringt nur in neutralen Baryterde- und Kalkerdeauflösungen, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, Fällungen hervor, die, wie Mosander und Duflos gezeigt haben [1]), Verbindungen von Kaliumeisencyanür und Baryum- und Calciumeisencyanür sind. Auch selbst in verdünnten Baryterdeauflösungen erhält man durch Kaliumeisencyanür diese Doppelverbindung zwar nicht sogleich als Fällung, aber als sehr deutlich ausgebildete Krystalle, welche sich nach einiger Zeit an die Wände des Glases absetzen; Bunsen [2]) hat dieselben beschrieben. Strontianerdeauflösungen, selbst wenn sie concentrirt sind, werden indessen nicht durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür getrübt, und setzen auch nach längerer Zeit keine Krystalle ab. Es scheint, daſs Kaliumeisencyanür mit dem Strontiumeisencyanür keine schwerlösliche Verbindung bildet; auch erwähnt weder Mosander in sei-

1) *Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1833, *p.* 199. — Neues Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. V S. 233.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVI S. 415.

ner Abhandlung, noch auch Bette[1]), der das reine Strontiumeisencyanür dargestellt und untersucht hat, einer solchen. — Durch dieses Verhalten kann in einigen Fällen eine neutrale Strontianerdeauflösung von einer Baryterde- und Kalkerdeauflösung, so wie auch von einer Talkerdeauflösung unterschieden werden; denn auch diese giebt mit Kaliumeisencyanür einen Niederschlag.

VII. *Ueber die zersetzende Einwirkung des Kupferoxyds auf kohlensaures Kali bei hoher Temperatur; von R. L. Fellenberg.*

Ich unternahm die nachfolgenden Versuche, auf den Rath des Hrn. Prof. Brunner, um die Angabe von Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXX S. 19, Jahrg. 1820) zu prüfen, nach der das kohlensaure Kali, mit Kupferoxyd geglüht (wie es bei der Analyse organischer Stoffe geschieht), ein Viertheil seiner Kohlensäure verlieren solle. Um keinen Umstand, der Licht auf diesen Punkt verbreiten konnte, zu verfehlen, wurde nicht nur reines kohlensaures Kali, sondern auch noch Weinstein und Sauerkleesalz mit Kupferoxyd verbrannt, und diese Versuche bei sehr verschiedenen Hitzgraden, vom anfangenden Rothglühen bis zur Weifsglühhitze, vorgenommen. Das Kupferoxyd war chemisch rein. Ich stellte es dar durch Lösen von Kupfer in Salpetersäure, und mehrmaliges heftiges Ausglühen des durch Krystallisation gereinigten salpetersauren Salzes. Das Oxyd wurde hierauf, zur Entfernung möglicher fremdartiger Salze, zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht und nach dem Trocknen wieder heftig ausgeglüht.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXII S. 148. (Ann. Bd. XXXXII S. 143.)

A. Versuche mit kohlensaurem Kali.

Dieses war rein und neutral, und durch Glühen von gereinigtem Weinstein dargestellt worden. Vor dem Versuche wurde es jedesmal geglüht und in einem verschlossenen Gefäfse abgewogen. Dasselbe geschah mit dem Kupferoxyd. Ich stellte vier Versuche an, und machte sie so, indem ich das kohlensaure Kali heifs mit dem Kupferoxyd in einem Platintiegel mischte, nach dem Erkalten unter einer Glocke neben Schwefelsäure schnell tarirte, und dann bei heller Rothglühhitze eine halbe Stunde lang glühte. Der hierauf unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkaltete Tiegel wurde schnell auf einer empfindlichen Waage gewogen und der Gewichtsverlust bestimmt. Folgendes sind nun die erhaltenen Resultate:

		Totalgewicht.	Gew. nach d. Glühen.	Verlust.
1.	Kupferoxyd 5,539 Grm. kohlens. Kali 0,746 -	6,285 Grm.	6,282 Grm.	0,003 Grm.
2.	Kupferoxyd 5,480 Grm. kohlens. Kali 0,644 -	6,124 -	6,114 -	0,010 -
3.	Kupferoxyd 4,815 Grm. kohlens. Kali 0,575 -	5,390 -	5,390 -	0,000 -
4.	Kupferoxyd 7,041 Grm. kohlens. Kali 0,632 -	7,673 -	7,670 -	0,003 -

Bei diesen Versuchen war also der Gewichtsverlust so gering, dafs er nur der Feuchtigkeit, die noch im Kupferoxyd oder im kohlensauren Kali seyn konnte, zugeschrieben werden kann. Das kohlensaure Kali der Versuche No. 2 und 3 wurden im Wasser aufgelöst, das Kupferoxyd genau ausgesüfst und die Lösungen mit Kalkwasser gefällt. Die erhaltenen Mengen kohlensauren Kalks waren für No. 2 0,471 Grm.
und für No. 3 0,421 -
Nach der Theorie entsprechen aber 100 Th. kohlensauren Kalis 73 Th. kohlensauren Kalks, also hätte:

No.

No. 2 0,470 Grm.
und No. 3 0,419 -

kohlensauren Kalk geben sollen, was mit den erhaltenen Zahlen fast ganz genau zusammentrifft.

B. Versuche mit Weinstein.

Der angewandte Weinstein war gereinigter Cremor tartari. Alles Material zu den folgenden Versuchen war bei 100° C. getrocknet und in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Um zu bestimmen, wie viel kohlensauren Kalks eine gewisse Menge des abgewogenen Salzes entspreche, wurden 4,358 Grm. dieses Salzes in einem Platintiegel verbrannt, die Kohle mit dem Salzrückstand heftig ausgeglüht, und nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und mit Chlorcalcium gefällt. Der erhaltene geglühte kohlensaure Kalk wog 1,165 Grm., was auf 100 Th. Weinstein 26,73 Th. kohlensauren Kalk bringt. — Bei den Verbrennungsversuchen mischte ich eine genau abgewogene Menge Weinstein mit Kupferoxyd in einem Platintiegel, und glühte nun stark das Gemenge. Nach dem Erkalten zog ich die Masse mit Wasser aus, fällte die Lösung mit Kalkwasser, und bestimmte das Gewicht des kohlensauren Kalks. So erhielt ich in zwei Versuchen:

		Gefunden.		Berechnet.	
1) 3,009 Grm. Weinst.	gab.	0,812 Grm.	statt	0,8043 Grm.	kohlens. Kalk
2) 3,379 -	-	0,9047 -	-	0,9021 -	- -

Den geringen Ueberschufs, den ich erhielt, kann ich nur der unvermeidlichen Absorption von Kohlensäure, durch das Kalkwasser, während des Filtrirens und Auswaschens des Niederschlages ableiten. Nach diesen Versuchen verbrennt also das Kupferoxyd die Kalisalze zu neutralem kohlensauren Kali.

C. Versuche mit Sauerkleesalz.

Dieses Salz wurde lufttrocken angewandt, und im Uebrigen behandelt wie das vorhergehende. Um auch hier zu bestimmen, wie viel kohlensauren Kalks eine gegebene Menge dieses Salzes entspreche, wurden zwei Versuche gemacht, indem ich abgewogene Mengen dieses Salzes im Platintiegel verbrannte, das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Kalis bestimmte, dieses im Wasser löste und mit Kalkwasser fällte, und den erhaltenen kohlensauren Kalk wog.

1) 2,00 Grm.	Sauerkleesalz	lief.	0,557	Grm. kohlens. Kali
2) 2,00	-	-	0,556	- - -
	Die erhaltenen		1,113	Grm. kohlens. Kali

aber gaben 0,815 Grm. kohlensauren Kalks, statt dafs sie nach der Berechnung 0,8125 Grm. hätten geben sollen.

Danach entsprechen also 100 Theilen Sauerkleesalz 20,3125 Th. kohlensauren Kalks. Als nun dieses bestimmt war, so wurden drei Verbrennungsversuche mit Kupferoxyd angestellt. Die geglühte Masse wurde ausgezogen und die Lösung mit Chlorcalcium, das vollkommen rein und neutral war, ausgefällt. Ich erhielt folgende Resultate:

		Gefunden.		Berechnet.	
1) 4,054 Grm.	Sauerklees. gab.	0,823	Grm. statt	0,8233	Grm. kohls. Kalk
2) 3,924	- -	0,798	- -	0,798	- - -
3) 3,382	- -	0,687	- -	0,6859	- - -

Auch bei diesen Versuchen wurde, trotz der angewandten starken Rothglühhitze, keine Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali ausgetrieben.

Endlich stellte ich noch einen anderen Versuch an, der bestimmt war, die Entwicklung von Kohlensäure, von der Berzelius am genannten Orte (Schweigger, Bd. XXX S. 19) redet, zu constatiren. Ich mengte genau Kupferoxyd mit reinem kohlensauren Kali, trug das

Gemenge in ein $\frac{1}{2}$ Zoll weites Probirröhrchen, das an einem Ende zugeschmolzen war, und steckte in das andere Ende durch einen durchbohrten Kork eine heberförmig gekrümmte Gasleitungsröhre, deren senkrechter Schenkel in eine Flasche ging, die mit einem Drittel seines Volumens Wasser verdünntes Kalkwasser enthielt. Die Röhre, in der das Gemenge war, wurde über einer Argand'schen Weingeistflamme bis zum starken Glühen und anfangenden Schmelzen erhitzt; es entwickelte sich wohl Gas in Menge, das aus den Röhren und aus dem Gemenge kam, aber keine Spur von Kohlensäure, keine Spur irgend eines Niederschlages oder einer Trübung des Kalkwassers war zu merken. Die Flüssigkeit blieb so klar wie zuvor, und bewies, *daſs beim Glühen von kohlensaurem Kali mit Kupferoxyd keine Kohlensäure aus dem ersteren ausgetrieben wird.* Dieser Versuch wurde ein zweites Mal angestellt, und gab genau das gleiche Resultat.

Mit Hrn. Prof. Brunner's Erlaubniſs führe ich nur noch einen von diesem genauen Chemiker angestellten Versuch an, der die von mir erhaltenen Resultate vollkommen bestätigt: 12,423 Grm. reines, wohl ausgeglühtes Kupferoxyd, dessen Gewicht bestimmt wurde, nachdem es bei zwei successiven Glühungen das gleiche Gewicht erzeugte, wurde mit 4,236 Grm. geglühten, reinen kohlensauren Kalis gemischt, und nachdem das Totalgewicht zu 16,659 Grm. bestimmt worden war, einer strengen Rothglühhitze ausgesetzt, neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke, erkalten gelassen, und hierauf schnell gewogen. Das Gemenge wog nun noch 16,608 Grm., was also einen Gewichtsverlust von 0,051 Grm. ergiebt, der nur $\frac{1}{3}$ Proc. des Totalgewichts ausmacht, und also von Zufälligkeiten herrühren kann, und zu gleicher Zeit beweist, daſs die oben angeführten Versuche richtig sind.

Aus allen diesen Versuchen glaube ich nun auch schlieſsen zu dürfen:

1) Dafs das Kupferoxyd beim Glühen keine Kohlensäure aus dem neutralen, reinen, kohlensauren Kali auszutreiben vermag.

2) Dafs, beim Verbrennen organischer, stickstofffreier Kalisalze mit Kupferoxyd, nur reines, neutrales, kohlensaures Kali gebildet wird, welches seinen ganzen Kohlensäuregehalt behält, und ihn auch durch das stärkste Glühen nicht verliert.

3) Dafs, bei den Analysen organischer Kalisalze, das zurückbleibende Salz als neutral, und nicht, wie man bis jetzt annahm, nur zu drei Viertel mit Kohlensäure gesättigt, berechnet werden mufs.

Zusatz. Am mehrgenannten Orte sagt **Berzelius**: »*sobald die Masse glühend wurde, fing Kohlensäure sich zu entwickeln an, und diese Entwicklung dauerte sehr lange fort.*« Diese Gasentwicklung läfst sich nur erklären, wenn man eine der zwei folgenden Hypothesen annimmt:

1) Das angewandte kohlensaure Kali konnte doppeltkohlensaures Kali enthalten, das durch das Glühen neutral ward; und 2) das durch Glühen von salpetersaurem Salz gebildete Kupferoxyd konnte unvollständig geglüht worden seyn, und also noch, wie **Dumas** im Bd. V v. **Engelhart's** Uebersetzung, §. 2904 S. 7, angiebt, ein basisches Salz enthalten, das, bei stärkerer Hitze zersetzt, leicht auf das kohlensaure Kali einwirken und einen Theil seiner Kohlensäure austreiben konnte. — Ohne eine dieser Hypothesen anzunehmen, läfst sich gar nicht die Entwicklung von Kohlensäure im obengenannten Versuche (**Schweigger**, Bd. XXX S. 19) erklären.

VIII. *Ueber die Zersetzung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds beim Kochen seiner Auflösung; von Th. Scheerer,*

Hüttenmeister an Modums Blaufarbenwerk in Norwegen.

Eine concentrirte Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd kann bis zum Kochpunkt erhitzt werden, ohne dafs sie sich trübt. Löst man jedoch 1 Th. dieses Salzes in 40 Th. Wasser auf, so zeigen sich, bei längerem Kochen, schon Spuren von einer Trübung, welche bis zur Bildung eines bedeutenden Niederschlags zunehmen, je mehr die Auflösung verdünnt wird. Um die Natur und Bildungsweise dieses Niederschlags zu untersuchen, wurden folgende Versuche angestellt.

1) 3 Grm. neutrales schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 300 Th. Wasser (also im Verhältnifs von 1 : 100) gelöst und in einem Kolben erhitzt. Bei 76° R. zeigten sich die ersten Spuren der Trübung. Das Gewicht des sämmtlichen, durch Kochen erhaltenen Niederschlags betrug 0,496 Grm. Die Analyse desselben ergab in 100 Theilen:

74,32	Eisenoxyd
12,90	Schwefelsäure
12,78	Wasser
100,00.	

Das Wasser wurde hierbei aus dem Verlust bestimmt.

2) 3 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 200) gelöst und zum Kochen erhitzt. Bei 56° begann die Flüssigkeit sich zu trüben. Das Gewicht des sämmtlichen Niederschlags betrug 0,887 Grm., und die Analyse desselben ergab:

74,70	Eisenoxyd
12,57	Schwefelsäure
12,70	Wasser
99,57.	

Das Wasser wurde durch vorheriges Erhitzen des Niederschlags bestimmt.

3) 1,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 400) gelöst. Der durch Kochen erhaltene Niederschlag wog 0,595 Grm. Nach der Analyse bestand derselbe in 100 Th. aus:

74,33	Eisenoxyd
12,79	Schwefelsäure
12,88	Wasser
100,00.	

Das Wasser ward durch den Verlust bestimmt.

4) 0,75 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden mit 600 Grm. Wasser vermischt (also 1 : 800). Bei 40° trübte sich die Flüssigkeit. Der erhaltene Niederschlag wog 0,320 Grm.

5) 0,6 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 600 Grm. Wasser (also 1 : 1000) aufgelöst. Bei 38° zeigte sich die Trübung, und es wurden 0,290 Grm. Niederschlag erhalten.

6) 0,08 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd wurden in 800 Grm. Wasser (also 1 : 10,000) aufgelöst. Schon bei der Temperatur von 14°, welche das Wasser hatte, trübte sich die Flüssigkeit. Nach dem Kochen konnte in der vom Niederschlage abfiltrirten, verdünnten Flüssigkeit weder durch Ammoniak, noch durch Galläpfeltinktur eine Spur von Eisen entdeckt werden.

Aus diesen sechs Versuchen geht also hervor, daſs sich beim Erhitzen der Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxyds, je nach der gröſseren Verdünnung, *ein basisches* Salz in minderer oder gröſserer Menge ab-

setzt, und dafs sich die Flüssigkeit um so eher trübt, je gröfser die Verdünnung ist. Dieses basische Salz ist, nach den angeführten drei Analysen, als aus 6 Atomen Eisenoxyd, 2 Atomen Schwefelsäure und 9 Atomen Wasser zusammengesetzt zu betrachten. Nach diesem Atomenverhältnifs berechnet, müfste die Zusammensetzung seyn:

74,46	Eisenoxyd
12,71	Schwefelsäure
12,83	Wasser
100,00.	

Die Formel für dieses basische Salz würde hiernach:

$$2\dddot{\bar{Fe}}{}^{3}\dddot{S}+9\dot{\bar{H}}$$

oder:

$$2(\dddot{\bar{Fe}}\dddot{S}{}^{3}+8\dddot{\bar{Fe}})+27\dot{\bar{H}}.$$

Nach der Nomenclatur von **Berzelius** ist also dieses Salz: achtfach-basisch schwefelsaures Eisenoxyd zu benennen. Der Sauerstoff des Wassers ist darin halb so grofs als der des Oxyds, ganz analog dem fünffach-basisch schwefelsauren Eisenoxyd, welches gebildet wird, wenn sich eine Eisenvitriol-Auflösung an der Luft oxydirt.

Bei 80° R. getrocknet, bildet dieses Salz ein leichtes, dunkel oraniengelbes Pulver. Die Farbe desselben ist jedoch desto lichter, je verdünnter die Auflösung war, aus der es sich niederschlug, und je weniger die Auflösung gekocht wurde. Es ist in Wasser völlig unlöslich; Säuren lösen es dagegen ziemlich leicht. Bei einer Temperatur, welche noch nicht die Dunkelrothglühhitze erreicht, verliert es sein Wasser und verwandelt sich in ein dunkelbraunes Pulver. In der Glühhitze verliert es die Schwefelsäure und läfst Eisenoxyd zurück.

Aus der Menge des bei den verschiedenen Verdünnungen gefällten basischen Salzes kann man berechnen, wie viel von dem aufgelösten neutralen schwefelsauren

Eisenoxyd zersetzt, oder mit anderen Worten, der wievielte Theil des Eisenoxyds gefällt worden ist. Man erhält hierbei folgendes Resultat:

	Gefällt:	Anfang d. Trübung bei:
100fache Verdünnung	0,309	76°
200 - -	0,558	56
400 - -	0,749	47
800 - -	0,806	40
1000 - -	0,912	38

Diese Zahlen können jedoch aus folgenden Gründen auf keine grofse Genauigkeit Anspruch machen.

1) Weil während der Erhitzung der Auflösung bis zum Kochen mehr oder weniger Wasser verdunstet, und dadurch das Verdünnungsverhältnifs gestört wird.

2) Weil das Wasser, welches sich im oberen Theile des Kolbens condensirt, herunterläuft und stellenweis eine augenblickliche gröfsere Verdünnung verursacht, die eine vermehrte Menge des Niederschlags zur Folge hat. Je länger man daher kocht, je mehr basisches Salz bildet sich, wenn sich die Flüssigkeit in einem Kolben befindet. Ist sie in einem offenen Gefäfse, so ist der Verlust des verdunstenden Wassers allzu bedeutend.

3) Weil der Kochpunkt erhöht wird, je mehr die Flüssigkeit Eisensalz aufgelöst enthält.

Bei mehrfach angestellten Versuchen mit Auflösungen von derselben Verdünnung habe ich daher abweichende Resultate erhalten. Das Maximum der Abweichung betrug 0,051 Grm., welches, im Verhältnifs zur ausgefällten Quantität des basischen Salzes, genug ist, um die Genauigkeit zu zerstören. Es ist daher nicht möglich, mit Sicherheit ein Gesetz über die Bildung des achtfach-basisch schwefelsauren Eisenoxyds aufzustellen, obgleich es gewifs ist, dafs seine Quantitäten bei den verschiedenen Verdünnungen nach einer algebraischen *Reihe* abnehmen müssen. Jedoch entfernt man sich ge-

wifs nicht allzu weit von der Wahrheit, wenn man annimmt, dafs sich bei 200- und mehr-fachen Verdünnungen die gefällten Quantitäten wie die Verdünnungen, die aufgelöst bleibenden Mengen des Eisenoxyds also umgekehrt wie dieselben verhalten. In der That bleibt ziemlich nahe aufgelöst:

bei 200facher Verdünnung $\frac{1}{2}$ des Eisenoxyds

- 400 - - $\frac{1}{4}$ - -

- 800 - - $\frac{1}{8}$ - -

- 1000 - - $\frac{1}{10}$ - -

Dagegen pafst es nicht in diese Reihe, dafs bei 100facher Verdünnung etwa $\frac{2}{5}$ des Eisenoxyds gelöst bleiben. Das aufgestellte Gesetz ist also nur etwa für die mittleren Glieder derselben annähernd.

Wenn man eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit einer Auflösung von neutralem schwefelsauren Kali vermischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls achtfach-basisch schwefelsaures Eisenoxyd, ohne dafs ein Theil des Kalis in die Verbindung eingeht. Nur vermehrt sich die Menge des Niederschlags wegen des erhöhten Kochpunktes.

In einer früheren Abhandlung habe ich eine Methode angegeben, um das Eisenoxyd auf eine leichte und sichere Weise vom Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Manganoxydul zu trennen, welche darin besteht, dafs man die Auflösung dieser Oxyde in Schwefelsäure mit kaustischem Kali vorsichtig dem Sättigungspunkte nahe bringt, alsdann die Flüssigkeit verdünnt und kocht. Durch dieses Kochen wird die bei weitem gröfste Quantität des noch aufgelöst gewesenen schwefelsauren Eisenoxyds als das eben beschriebene basische Salz ausgefällt. Es könnten jedoch noch Zweifel wegen der immer noch zurückbleibenden Menge des Eisenoxyds bleiben. Wie höchst unbedeutend dieselbe ist, ergiebt folgende Betrachtung:

Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds reagirt noch bei 20,000facher Verdünnung deutlich sauer

auf ein blaues Lackmuspapier, besonders wenn man dasselbe darin hin und her bewegt. Ich nehme aber an, die Sättigung gelänge nur, bis das noch aufgelöste Salz in 10,000facher Verdünnung vorhanden war, was bei einiger Genauigkeit und Uebung durchaus nicht schwer ist. Die Flüssigkeit wird hierauf mit der doppelten Menge Wassers verdünnt, die Verdünnung also 30,000fach. Beim Kochen dieser Flüssigkeit würde also, nach dem oben aufgestellten Gesetze, nur $\frac{1}{300}$ des vor dem Kochen aufgelöst gewesenen Eisenoxyds nach dem Kochen aufgelöst seyn. Da aber dieses Gesetz in seinen Extremen abweichend von der Wahrheit ist, so soll, anstatt $\frac{1}{300}$, nur $\frac{1}{50}$ angenommen werden, was bestimmt nicht zu viel ist, da schon bei 1000facher Verdünnung beweislich nur $\frac{1}{10}$ aufgelöst bleibt. Wären also nach der Sättigung in der Flüssigkeit 100 Grm. Wasser gewesen, so war, bei der angenommenen 10,000fachen Verdünnung, 0,01 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd darin aufgelöst. Durch die Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser, und durch darauf folgendes Kochen bleibt also nur $0{,}01 \times 0{,}02 = 0{,}0002$ schwefelsaures Eisenoxyd aufgelöst, in welchen nur 0,00008 Grm. Eisenoxyd enthalten sind. Diefs ist eine Quantität, welche jeder Entdeckung entgeht.

Da aber, bei einer gewissen Concentration, die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds keinen Niederschlag giebt, ist es wahrscheinlich, dafs auch bei einer gewissen Verdünnung derselben *sämmtliches* Eisenoxyd gefällt werde. Und diese Verdünnung braucht vielleicht nicht einmal 30,000fach zu seyn.

IX. *Vorläufige Berichte über verschiedene chemische Untersuchungen von R. Kane.*

(Aus den *Proceedings of the Royal Irish Academy*, mit einigen Berichtigungen vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

1) Ueber die schwefelsauren und salpetersauren Quecksilbersalze, besonders die basischen, mit Ammoniak gebildeten.

In einem früheren Aufsatz hat Dr. K. gezeigt, dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf die Quecksilberchloride Verbindungen gebildet werden, welche das Radical N_2H_4 (Amidogen) [1]) enthalten; der Zweck des gegenwärtigen Aufsatzes ist die Function des ammoniakalischen Elements in den Sauerstoffsalzen dieses Metalles näher zu entwickeln. Wegen der Abweichungen in den Resultaten früherer Chemiker über die gewöhnlichen basischen Quecksilbersalze wurde es zuvörderst nothwendig, dieselben abermals zu untersuchen, um gewisse Punkte, auf welche die Constitution der ammoniakhaltigen Körper bezogen werden möchte, festzustellen.

Unter den vielen Formeln, welche für das *Turpethum minerale* aufgestellt wurden, fand K. die

$$HgO.SO_3+2HgO$$

als richtig. Es giebt kein anderes Subsulphat; nur das reine Turpethum, keine andere Substanz, wie auch bereitet, besitzt diese Zusammensetzung. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Persulphat oder auf das Turphetum entsteht ein weifses Pulver, welches, sehr sorgfältig analysirt, die Formel $HgO.SO_3+2HgO+Hg.N_2H_4$ lieferte. Dafs das vierte Atom Quecksilber nicht als Oxyd in diesem Körper enthalten sey, wurde vollständig erwiesen.

1) Sollte es nicht zweckmäfsig seyn, den Körper N_2H_4 *Ammon* zu nennen, und seine Verbindungen *Ammonide* und *Ammonüre?* P.

Krystallisirtes *salpetersaures Quecksilberoxyd* wurde $= N_2O_5 + 2HgO + 2H_2O$ gefunden, wie Mitscherlich jun. angegeben hat. K. zeigte indefs, dafs es zwei *basische* salpetersaure Oxydsalze giebt, von denen eines gelb und das andere ziegelfarben ist. Das erste ist den basischen Nitraten von Kupfer und Wismuth analog zusammengesetzt, nämlich $= H_2O . N_2O_5 + 3HgO$; das zweite ist er geneigt als $= N_2O_5 + 6HgO$ zu betrachten, wiewohl er es ungemein schwer fand, zu entscheiden, ob es keine Spur Wasser enthalte.

Bekanntlich sind für die Zusammensetzung des weifsen Präcipitats, welches Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt, widersprechende Resultate von Mitscherlich jun. und Soubeiran erhalten. Diese Widersprüche wurden durch die Entdeckung gehoben, dafs bei dieser Reaction wenigstens zwei, wenn nicht drei Präcipitate von fast gleicher Farbe und Beschaffenheit, aber sehr verschiedener Zusammensetzung gebildet werden. Sind die Lösungen kalt und ist das Ammoniak nicht im Ueberschufs, so hat das Präcipitat die von Mitscherlich jun. angegebene Zusammensetzung

$$N_2H_6 . N_2O_5 + 3HgO,$$

wird aber die Flüssigkeit erwärmt, so entspricht es der Formel $= HgO . N_2O_5 + 2HgO + HgN_2H_4$. Die letztere Substanz ist offenbar die von Soubeiran analysirte, denn er fand 1 At. Säure, 1 At. Ammoniak und 4 At. Quecksilber, ein ganz richtiges Verhältnifs. Zugleich ist ersichtlich, dafs der erstere Körper dem gelben basischen Nitrat entspricht, indem das Wasserstoffoxyd durch Wasserstoffamid ersetzt ist; denn setzt man $N_2H_6 = N_2H_4 . H_2 = AdH_2$, so ist

$$\text{jenes: } H_2O . N_2O_5 + 3HgO$$
$$\text{dieser: } H_2Ad . N_2O_5 + 3HgO.$$

Diese Ansicht wird merkwürdig durch die Thatsache unterstützt, dafs wenn man eine Lösung von salpe*tersaurem* Ammoniak in das gelbe basische Nitrat schüt-

tet, das weifse Pulver entsteht, während Salpetersäure frei wird. Ein anderer merkwürdiger Fall von Verbindung zeigt sich, wenn man das durch Kochen des weifsen Präcipitats gebildete Pulver mit zwei von den in diesem Aufsatz beschriebenen vergleicht. So giebt es denn:

$$Hg.Cl_2 + 2HgO + HgAd$$
$$Hg.SO_4 + 2HgO + HgAd$$
$$Hg.N_2O_6 + 2HgO + HgAd,$$

wozu noch das Oxychlorid:

$$Hg.Cl_2 + 2HgO + HgO,$$

hinzugefügt werden mag.

Wenn das weifse *Ammoniak-Subnitrat* mit einer Lösung von Ammoniak gekocht wird, so löst es sich, und eine krystallinische Substanz von sehr interessanter Natur wird niedergeschlagen. Gemäfs der Analyse ist deren Formel:

$$3(N_2H_8O.N_2O_5) + 4HgO.$$

Allein die Umstände, unter denen sie gebildet wird, zeigen, dafs ihre rationale Formel vielmehr ist:

$$(HgN_2O_6 + HgO + HgAd) + 2(N_2H_8O.N_2O_5) + 2H_2O.$$

Schon Mitscherlich jun. hat eine Verbindung ähnlicher Natur erhalten, nämlich:

$$N_2H_6N_2O_5 + 2HgO = (HgN_2O_6 + 2HgO + HgAd) + N_2H_8O.N_2O_5.$$

Von den Nitraten zu dem Quecksilberoxydul übergehend, hat K. die Analyse G. Mitscherlich's der beiden krystallisirten Protonitraten bestätigt. Er zeigt dabei, dafs es ein Oxydulsubnitrat von bestimmter Zusammensetzung giebt, d. h. das von Grouvelle analysirte gelbe Pulver. K. findet, dafs dieses Pulver immer 1 At. Wasser enthält, und seine Formel $H_2O.N_2O_5 + 2Hg_2O$ ist, und dafs die von einigen Chemikern beschriebenen grauen Subnitrate nichts als unreine Ge-

menge von Oxydul und diesem gelben Pulver sind. K. betrachtet die Nitrate von Quecksilberoxydul in folgender Beziehung:

Erstes Krystallisat	$= Hg_2O \, . \, N_2 \, O_5 + 2H_2O$
Gelbes Pulver	$= H_2 \, O \, . \, N_2 \, O_5 + 2Hg_2O$
Zweites Krystallisat.	$= 2N_2 \, O_5 + 3Hg_2O + 3H_2O$. Doppels.

Eine grofse Schwierigkeit zeigte sich in der Bestimmung, welche Art des **Hahnemann**'schen Quecksilberpräparats als rein und zur Analyse geeignet angesehen werden müsse. In Betracht, dafs die wichtigsten Fehlerquellen den Quecksilbergehalt zu hoch zu machen streben, leitet Dr. K. seine Formel von der niedrigsten Zahl ab, die er bei der Analyse bekam, und diese Zahl wurde immer von den schwärzesten und reinst aussehenden Portionen erhalten. Deshalb findet er für das ammoniakalische Subnitrat des Oxyduls die Formel:

$$N_2H_6 . N_2O_5 + 2Hg_2O,$$

welche zu dem wasserhaltigen Subnitrat in einer ähnlichen Beziehung steht, als zwischen den entsprechenden Verbindungen des rothen Oxyds vorhanden ist.

Demnach sind die Resultate dieses Aufsatzes: 1) Erhöhter Beweis der Bildung von Metallamiden, 2) Beweis, dafs Ammoniak, als Wasserstoffamid, das Wasserstoffoxyd in seinen verschiedenen Functionen in den Quecksilbersalzen zu ersetzen vermag.

2) Ueber die Theorie der Ammoniakverbindungen.

In diesem Aufsatz berührt der Verfasser zunächst die verschiedenen Hypothesen, welche von Zeit zu Zeit zur Erklärung der Natur der vom Ammoniak gebildeten Verbindungen aufgestellt sind; besonders verweist er auf die merkwürdige von E. **Mitscherlich** entdeckte Thatsache der Isomorphie von $N_2H_6 . H_2O$ mit KO, und auf den von **Dumas** aus den Eigenschaften des *Oxamids hergeleiteten* Satz, dafs N_2H_6 durch Verlust von *2 At. Wasserstoff* einen Körper bildet, der den einfa-

chen Substanzen von der Chlorgruppe sehr ähnlich ist, und sie in Verbindungen zu ersetzen vermag.

In der von Dr. Kane vorgeschlagenen Theorie ist als Grundsatz angenommen, dafs das Ammoniak, $N_2 H_6$, als eine Verbindung von $N_2 H_4$ und Wasserstoff, d. h. als ein *Wasserstoffamid* betrachtet werden müsse. Der aufserhalb des Radicals befindliche Wasserstoff dieses Körpers kann durch verschiedene Metalle, oder durch Radicale organischen Ursprungs ersetzt werden; daher das Amid von Kalium, Benzoyl u. s. w. Diese Amide, welche den Chloriden merkwürdig ähneln, können sich mit Chloriden oder Oxyden von denselben oder anderen Metallen verbinden, und so haben wir den allgemeinen Satz: dafs die grofse Masse der Ammoniakverbindungen, ihrer wahren Natur nach, den verwickelten Metallverbindungen beizuzählen ist, indem darin ein Amid von Wasserstoff oder von einem Metall vereinigt ist mit einem Chlorid, Oxyd u. s. w. von Wasserstoff oder einem Metall.

So wird der *Salmiak* in dieser Theorie als eine Verbindung von *Wasserstoffchlorid* mit *Wasserstoffamid* betrachtet, und *Wasserstoffoxyd,* verbunden mit *Wasserstoffamid*, bildet die Base der gewöhnlichen *Ammoniaksalze*. In gleicher Weise bildet *Quecksilberchlorid,* verbunden mit *Quecksilberamid*, das *weifse Präcipitat;* und *Calomel*, vereinigt mit dem entsprechenden *Quecksilberamid* bildet das schwarze Pulver, welches K. in einem früheren Aufsatz (Annal. Bd. XXXXII S. 367) beschrieben hat. Eben so läfst sich eine grofse Reihe von Salzen darstellen, welche *Kupfer-*, *Nickel-* oder *Zinkoxyd* enthalten, das das Wasserstoffoxyd in den gewöhnlichen Ammoniaksalzen ersetzt. Da ferner das Wasserstoffamid das Wasserstoffoxyd in allen seinen Functionen ersetzen, und von ihm ersetzt werden kann, so entsteht daraus eine Klasse basischer Salze, in welcher Wasserstoffoxyd durch Ammoniak ersetzt ist, oder in denen

die hyperbasischen Aequivalente von Oxyd ersetzt sind durch Amide, oder theils durch Amide und theils durch Oxyde von demselben Metall oder von Wasserstoff.

Zu dieser Klasse rechnet Dr. Kane den gröfsten Theil der Verbindungen, welche die Chloride verschiedener Körper durch Absorption von Ammoniakgas bilden; z. B. Phosphorchlorid und Wasserstoffamid, Zinnchlorid und Wasserstoffamid. Für diese Körper giebt der Verfasser an, dafs ein Theil des Ammoniaks im Allgemeinen stärker als der andere zurückgehalten werde, und diese Thatsache betrachtet er als das Resultat einer Ungleichheit in der Function der verschiedenen Theile, ähnlich dem, was Graham schon für das Wasser erwiesen hat. Beispiele von solchen Ersetzungen sind folgende:

$$CuCl_2 + N_2H_6 + 2N_2H_6$$
$$CuCl_2 + N_2H_6 + N_2H_6.H_2O$$
$$CuCl_2 + CuO + 2CuO$$
$$CuCl_2 + \ldots + 2H_2O$$
$$CuCl_2 + \ldots + 2CuO$$
$$CuCl_2 + H_2O + 2CuO$$
$$CuCl_2 + N_2H_6 + 2CuO.$$

Da die Verbindung $N_2H_6.H_2O$ das Kali ersetzt, so glaubt der Verfasser, dafs auch Körper, wie

$$N_2H_6.CuO \text{ und } N_2H_6.ZnO,$$

dasselbe thun werden, und er bekennt sich zu der Ansicht Graham's, dafs gewisse Verbindungen dieser Art den gewöhnlichen Doppelsalzen entsprechen; so würde:

$$CuO.SO_3 + N_2H_6.CuO.SO_3 + 4N_2H_4.H_2$$

entsprechen:

$$CuO.SO_3 + N_2H_6.H_2O.SO_3 + 4O.H_2.$$

Bei Verfolgung dieser und der schon beschriebenen Ansichten wird es nöthig, auch die sogenannten *zusammengesetzten Radicale* in einer neuen Weise zu betrachten.

Nimmt

Nimmt man als bewiesen an, dafs KO durch $N_2H_6.H_2O$, und KCl_2 durch $N_2H_6.H_2Cl_2$ ersetzt werden kann, so wird K durch N_2H_8 ersetzt; allein N_2H_8 ist $N_2H_4+H_2+H_2$, d. h. ein Wasserstoff-Subamid, welches gewissen Suboxyden und Subchloriden beizuzählen ist. Es kann vielleicht isolirt werden, doch alles, was der Verfasser behauptet, ist: dafs $N_2H_6+H_2Cl_2$ als $K.Cl_2$ wirkt. Er hält es für unmöglich, nicht auch $N_2H_6+CuCl_2$ und $N_2H_6+ZnCl_2$ denselben Rang zu ertheilen, und daraus entspringt der Uebergang zu $HgN_2H_4+HgCl_2$ und ähnlichen Verbindungen. Er meint, dafs wir, beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse, den Körpern N_2H_6Cu oder $HgN_2H_4.Hg$ nicht den Namen: zusammengesetzte Radicale oder andere eigenthümliche Namen, ertheilen können, und während er die Beibehaltung des Worts *Ammonium* für zweckmäfsig erachtet, und vermuthet, dafs die damit bezeichnete Substanz einst isolirt dargestellt, und dann einem Suboxyde, nicht einem Metalle ähnlich gefunden werde, betrachtet er das Ammoniumoxyd als ein Sauerstoffamid von Wasserstoff (*oxamide of hydrogen*), und den Salmiak als ein Chloramid von Wasserstoff, ähnlich wie das weifse Präcipitat ein Chloramid von Quecksilber ist, u. s. w.

Bei Entwicklung der aus des Verfassers Untersuchungen entspringenden Theorie von den zusammengesetzten Radicalen ergeben sich zwei Folgerungen, nämlich: erstens, dafs, da das Amid das Wasserstoffoxyd ersetzt, die Körper $H_2O.SO_3+H_2O$ und $CuO.SO_3+H_2O$ den Körpern $H_2O.SO_3+N_2H_6$ und $CuO.SO_3+N_2H_6$ sich werden anreihen lassen, und dafs daher das von Graham [1]) *salinisch* genannte Wasser mit dem Metalloxyde eine zusammengesetzte Base bildet, auf welche die Theorie eben so angewandt werden mufs. Zweitens zeigt die weitere Ausdehnung der Untersuchung die

1) Annalen, *Bd. XXXVIII S.* 123.

Schwierigkeiten, eine Linie zu ziehen zwischen diesen und den eigentlichen basischen Salzen, von welchen Dr. K. eine grofse Anzahl untersucht hat, um Beweise für diese Punkte zu erhalten. Das Resultat war, dafs dergleichen basische Salze nach demselben Typus zusammengesetzt sind, als die neutralen Salze derselben Familie, indem das Wasser durch ein Metalloxyd ersetzt ist, und in vielen Fällen das Metalloxyd ebenfalls durch verbundenes Wasser hydratirt wird. Ferner, dafs die Oxydatome nicht alle mit derselben Kraft gebunden sind, und dafs es, wenn wir dem Ammonium den Namen eines zusammengesetzten Radicales zugestehen, es sehr schwierig werde, den basischen Salzen, als Klasse, die Stellung oder den Titel von Neutralsalzen zusammengesetzter Basen von nahe ähnlicher Natur zu verweigern.

3) Ueber die ammoniakalischen und andern basischen Verbindungen der Kupfer- und der Silberfamilie.

Nach Bestätigung der Berzelius'schen Formel für das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak $CuSO_3 + 2N_2H_6 + H_2O$, bemerkt der Verfasser, dafs gemäfs den Umständen bei der Bildung dieser Verbindung die wahre Formel derselben $= (N_2H_6 . H_2O + SO_3) + N_2H_6 . CuO$ seyn müsse, dafs die Verbindung durch Hitze $N_2H_6 . H_2O$ verliere und $N_2H_6 . CuO + SO_3$ hinterlasse, dafs bei noch stärkerer Erhitzung $2SO_3 + 2CuO + N_2H_6$ oder

$$CuO . SO_3 + (N_2H_6 . CuO)SO_3$$

übrig bleibe, und endlich, dafs durch Wasser das gewöhnliche basische Sulphat $= CuO . SO_3 + 3CuO + 4H_2O$ gebildet werde.

Ferner beschreibt er ein neues basisches Sulphat als $SO_3 + 8CuO + 12H_2O$, drückt die Zusammensetzung dieses und des vorhergehenden Salzes so aus:

$$CuO . SO_3 \, CuO + 2(CuO + 2H_2O)$$
$$CuO . SO_3 \, CuO + 6(CuO + 2H_2O),$$

und sucht eine Analogie mit den gewöhnlichen Salzen dieser Familie, z. B.:

$$Zn\,O.SO_3.H_2O + 6H_2O$$

und

$$Cu\,O.SO_3.CuO + 6Cu\,O,$$

festzusetzen.

Das *Kupferchlorid-Ammoniak* fand K. $= CuCl_2 + 2N_2H_6 + H_2O$, oder richtiger $N_2H_6.H_2Cl_2 + N_2H_6.CuO$. Bei Erhitzung geht $N_2H_6H_2O$ fort, und es bleibt $N_2H_6.H_2CuCl$ zurück. Durch Wasser wird ein neues basisches Kupferchlorid erzeugt, dessen Formel $= CuCl_2 + 4CuO + 6H_2O$. Das gewöhnliche *Braunschweiger Grün* $CuCl + 3CuO + 4H_2O$ erhielt Kane mit $6H_2O$, statt $4H_2O$, und er betrachtet diese Oxydchloride als gebildet nach dem Typus der gewöhnlichen Chloride, verbunden mit Wasser oder Metalloxyden in anderen Gruppen:

1) $CuCl_2 + CuO + 2(CuO + 2H_2O)$
2) $CuCl_2 + 3(CuO + 2H_2O)$
3) $CuCl_2 + CuO + 3(CuO + 2H_2O)$;

auch erhielt er:

4) $CuCl_2 + 2CuO + 3H_2O$.

Wenn No. 2 erhitzt wird, verliert es alles Wasser, allein wenn man es dann mit Wasser in Berührung setzt, nimmt es $4H_2O$ wieder auf, und wird vollkommen No. 1, d. h. Braunschweiger Grün.

Das zweite Atom Oxyd mufs in diesen Körpern mit geringerer Kraft festgehalten werden, als in den Sulphaten, und, wie eine grofse Zahl von Thatsachen zeigt, es verhält sich anders zu der Säure als die übrigen Atome Oxyd und Wasser.

Das *salpetersaure Kupferoxyd-Ammoniak* hat die Formel $CuO + N_2O_5 + 2N_2H_6$ oder $(N_2H_6.H_2O)N_2O_5 + CuN_2H_4)$, enthält also Amid mit Kupfer verbunden. Bei Erhitzung verpufft es, indem Kupfer und Amid in dem vom salpetersauren Ammoniak gelieferten Salpetergase verbrennen. Um in Betreff dieses Körpers einen

analogischen Beweis zu erhalten, untersuchte Kane das *schwefelsaure* und das *salpetersaure Silberoxyd-Ammoniak;* er fand G. Mitscherlich's Analysen richtig, schreibt indefs die Formeln so:

$$1)\ (N_2H_6.H_2O)S\ O_3+Ag.N_2H_4$$

$$2)\ (N_2H_6.H_2O)N_2\ O_5+Ag.N_2H_4.$$

Das letztere Salz, erhitzt, zersetzt sich auf eine schöne Weise; das salpetersaure Ammoniak schmilzt leicht, und bei einer Temperatur unter der, bei der es sich zersetzt, zerfällt das Silberamid in Ammoniak, Stickstoff und metallisches Silber; letztere setzt sich aus dem flüssigen salpetersauren Ammoniak auf das Glas ab, und bildet so eine Spiegelfläche, der gleich, welche man durch Aldehyd bekommt.

Bei Zerlegung der ammoniakalischen *Nickelverbindungen* fand K. die Resultate Erdmann's vollkommen bestätigt; allein wegen der schwächeren Verwandtschaft, mit welcher das Ammoniak festgehalten wird, geben diese Verbindungen für die Theorie keine so positiven Resultate, als die von der Kupferklasse.

Eine neue Substanz, die im Laufe dieser Untersuchungen entdeckt wurde, kann *Knallkupfer* genannt werden. Es ist ein blaues Pulver, welches bei Erhitzung in metallisches Kupfer, Wasser, Ammoniak und Stickstoff zerfällt. Seine Formel ist:

$$3CuO+2N_2H_6+6H_2O.$$

Die Untersuchung der *Zinkverbindungen* führte zur Entdeckung einer bedeutenden Anzahl neuer Körper. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd-Ammoniak ist:

$$1)\ ZnO.SO_3+2N_2H_6+3H_2O,$$

der Luft ausgesetzt, verliert es durch Verwitterung H_2O, und wird:

$$2)\ ZnO.SO_3+2(N_2H_6.H_2O),$$

welches, bis 212° F. erhitzt, giebt:

$$3)\ ZnO.SO_3+(N_2H_6.H_2O),$$

bei dunkler Glühhitze aber $N_2H_6.H_2O$ verliert und $ZnO.SO_3$ zurückläfst.

Wird No. 1 länger einer mäfsigen Hitze ausgesetzt, so verliert es $2H_2O$, und dann bleibt:

$$4)\quad ZnO.SO_3+2N_2H_6+H_2O.$$

Wird diefs bis 300° F. erhitzt, so verliert es $N_2H_6.H_2O$ und der Rückstand ist:

$$5)\quad ZnO.SO_3+N_2H_6,$$

welcher bei fernerer Erhitzung liefert:

$$6)\quad 2(ZnO.SO_3)+N_2H_6,$$

woraus das Ammoniak nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann.

Wählen wir von diesen No. 2 aus, um es auf seine rationale Formel zurückzuführen, so haben wir:

$$(N_2H_6.H_2O)SO_3+ZnO(N_2H_6.H_2O).$$

Wenn nun das Zinkoxyd des Sulphats durch Kali wieder aufgelöst wird, mufs eine ähnliche Verbindung, d. h.:

$$KO.SO_3+ZnO.KO,$$

gebildet werden. Diese läfst sich nicht krystallisirt erhalten, denn wenn man die Flüssigkeit abdampft, setzt sich $KO.SO_3$ ab, und $ZnO.KO$ bleibt gelöst. Aus dieser Flüssigkeit setzen sich an der Luft allmälig kleine Krystalle ab, welche K. als

$$KO.CO_2+ZnO.CO_2+2H_2O$$

betrachtet. Bei Erhitzung geben diese indessen Kohlensäure aus, und es entsteht ein in Wasser unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung, nach Kane's Untersuchung, zu seyn scheint:

$$KO.CO_2+ZnO.CO_2+2ZnO,$$

wobei zu bemerken, dafs das doppelt-kohlensaure Kali ist:

$$KO.CO_2+H_2O.CO_2.$$

Behandelt man das ammoniakalische Sulphat No. 3 oder 5 mit Wasser, so erhält man ein basisches Sulphat von der Formel:

$$Zn.SO_3+5ZnO+10H_2O,$$

welches, *getrocknet* und der Luft ausgesetzt, giebt:

$$Zn.SO_3 + 5ZnO + 4H_2O.$$

Diefs neue Salz hat einige merkwürdige Beziehungen zu den schon bekannten.

Vom *Zinkchlorid-Ammoniak* giebt es zwei. No. 1 in perlmutterartigen Schuppen von Talkglanz besteht aus:

$$ZnCl_2 + 2N_2H_6 + H_2O,$$

und giebt bei Erhitzung $N_2H_6.H_2O$ aus, dabei ein weifses Pulver, $H_2H_6.ZnCl$, zurücklassend.

No. 2 stellt zarte, vierseitige, stark glänzende Prismen dar, bestehend aus:

$$2ZCl_2 + 2N_2H_6 + H_2O,$$

oder, wie K. annimmt, aus:

$$ZnCl_2 + (N_2H_6.H_2Cl_2) + N_2H_6.ZnO,$$

welches $N_2H_6.H_2O$ verliert, und $ZnCl_2 + N_2H_6.ZnCl_2$ eine weifse, schmelzbare, zu einem Gummi gestehende, flüchtige Masse zurückläfst. Diese gummiähnliche Masse wird auch durch Erhitzung von $N_2H_6ZnCl_2$ erhalten.

Durch Einwirkung von Wasser auf diese basischen Ammoniakverbindungen wird ein Zinkoxychlorid von sehr merkwürdigem Charakter gebildet, nämlich:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 10H_2O.$$

Bei 212° F. behält es nur $8H_2O$, bei 300° F. nur $6H_2O$, und bei 500° ist alles Wasser ausgetrieben; dann bleibt $ZnCl_2 + 6ZnO$ zurück, welches, der Luft ausgesetzt, $3H_2O$ absorbirt. Folglich ist der allgemeine Ausdruck:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 4H_2O + 4H_2O + 2H_2O.$$

Beim Vergleiche einiger ähnlichen Chloride ergiebt sich:

$Ca\ Cl_2 + 6H_2O$	krystallisirtes Chlorcalcium
$Zn.Cl_2 + 6ZnO$	trockn. bas. Zinkchlorid
$H_2\ Cl_2 + 6H_2O$	Starke Salzsäure
$Zn\ Cl_2 + 6ZnO + 10H_2O$	Zinkoxychlorid-Hydrat
$H_2\ Cl_2 + 6H_2O + 10H_2O$	Salzsäure mit const. Siedpunkt.

Ein anderes Oxychlorid von der Zusammensetzung

$$ZnCl_2 + 9ZnO + 15H_2O$$

absorbirt an der Luft, nachdem es getrocknet worden, $6H_2O$. Folglich kann es am besten angesehen werden als:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 12H_2O + 3(ZnO.H_2O),$$

welches zuletzt giebt:

$$ZnCl_2 + 6ZnO + 3H_2O + 3(ZnO + H_2O).$$

4) Ueber die Wirkung von Arsenikwasserstoff auf schwefelsaures Kupferoxyd und über den vom Dr. Apjohn zerlegten Mangan-Alaun.

Leitet man trocknes Arsenikwasserstoffgas über trocknes schwefelsaures Kupferoxyd, so wird es, wie K. gefunden, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt, viel Wasser geht über, und es bildet sich eine schwarze Masse, bestehend aus Schwefelsäure, Arsenik und Kupfer; aller Sauerstoff des Kupferoxyds wird durch allen Wasserstoff des Arsenikwasserstoffs fortgeführt. Die Reaction ist:

$$3(SO_3.CuO) + As_2H_6 = 3H_2O + (3SO_3 + As_2Cu_3).$$

Die Bildung dieses Körpers scheint dem Verfasser die Idee wahrscheinlich zu machen, dafs eine Quantität Arsenik, gleich zwei Dritteln eines Atoms, sich mit Metallen zu oxydähnlichen Körpern verbinde, und so würde der neue Körper im Sulphat von diesem Kupferarseniuret seyn, d. h.

$$SO_3 + Cu.\tfrac{2}{3}As.$$

Bringt man diesen Körper mit Wasser in Berührung, so bildet sich schwefelsaures Wasser und Arsenikkupfer fällt nieder, welches letztere auch sogleich entsteht, wenn Arsenikwasserstoffgas in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geleitet wird.

Der Verfasser fand auch, dafs, bei Leitung von Arsenikwasserstoffgas über *Kupferchlorid*, Wasserstoffchlorid entwickelt und dasselbe Kupferarseniuret gebildet wird.

$$CuCl_2 + \tfrac{1}{3}As_2H_6 = \tfrac{2}{3}AsCu + Cl_2H_2.$$

Bei Untersuchung des im letzten Winter vom Dr.

Apjohn zerlegten *Mangan-Alauns* fand Kane, daſs jener Chemiker den Wassergehalt ein wenig zu hoch angegeben habe. A. gab nämlich 48,15 an, während die wahre Menge nur 47,60 beträgt. Der Unterschied, obwohl gering, bewirkt, nach K., eine bedeutende Aenderung in der Theorie dieses Körpers, da die Anzahl der Wasseratome dadurch von 26 auf 25 reducirt wird. K. betrachtet dieses Salz als zusammengesetzt aus 1 At. schwefelsauren Manganoxyds, $MnO.SO_3.H_2O + 6H_2O$, und 1 At. schwefelsaurer Thonerde, $Al_2O_3 + 3SO_3 + 18H_2O$, d. h. als $(MnO.H_2O)SO_3 + (Al_2O_3 + 3SO_3) + 6H_2O + 18H_2O$. In einer Temperatur von 212° F. verliert es $18H_2O$, und bei 300° F. sechs von den übriggebliebenen Atomen. Das 25ste Atom wird bis 600° festgehalten. K. betrachtet dieses Salz als ein merkwürdiges Beispiel von Ersetzung des Wasserstoffamids durch ein Oxyd derselben Klasse, und gerade dadurch wurde er zur Wiederholung von Apjohn's Analyse veranlaſst [1]).

1) Der von den HH. A. und K. untersuchte Alaun findet sich in der Natur, bei der Algoa Bai, 600 engl. Meilen nördlich vom Cap, in Schichten, deren gesammte Dicke 20 Fuſs beträgt; er stellt durchsichtige Fasern von schönem Seidenglanz dar, die den feineren Arten des Amianth sehr ähnlich sehen. In Geschmack, Löslichkeit in Wasser und anderen Eigenschaften kommt er mit dem gewöhnlichen Alaun überein, enthält aber kein Alkali, und scheint auch nicht zur Annahme einer octaëdrischen Krystallform geneigt zu seyn. A. fand denselben bestehend aus 32,79 Schwefelsäure, 10,65 Thonerde, 7,33 Manganoxydul, 48,15 Wasser und 1,08 schwefelsaurer Bittererde, wovon die letztere offenbar zufällig, und das Wasser, wie K. gezeigt hat, um $\frac{1}{26}$ zu hoch ist. (*Proc. of the irish Acad. No.* 4 *p.* 51.)

X. *Ueber eine aus dem Essiggeist entspringende Reihe von Verbindungen; von Robert Kane.*

(Auszug aus der in den *Transact. of the irish Acad.* enthaltenen und vom Verfasser mitgetheilten Abhandlung.)

Der Essiggeist entsteht bekanntlich, wenn man Essigsäure, entweder an eine starke Basis gebunden, bis zum Rothglühen erhitzt (wobei aufserdem nur Kohlensäure gebildet wird), oder frei, in Dampfgestalt, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte und dunkelroth glühende Röhre leitet. Er ist, nach Liebig und nach Dumas, gemäfs der Formel C_3H_6O zusammengesetzt, und hat in Dampfform die Dichte $=2{,}022$ [1]).

Die gegenwärtige Abhandlung wird zeigen, dafs dem Essiggeist eigentlich die Formel $=C_6H_{12}O_2$ zukommt, und dafs er ein dem Alkohol analoger Körper ist, indem er durch Verlust von Sauerstoff und Wasserstoff, im Verhältnifs als Wasser, Substanzen liefert, die dem Aetherin und Aether analog sind, nämlich die Zusammensetzung C_6H_8 und $C_6H_{10}O$ besitzen, und als Grundlagen einer Reihe eigenthümlicher Verbindungen, die denen des Alkohols entsprechend sind, betrachtet werden können. Der Verfasser vertauscht daher die Benennungen *Aceton* und *Essiggeist*, weil sie nur die Abkunft, nicht die Natur dieses Körpers bezeichnen, gegen den Namen: »*Mesitic Alcohol* [2]),« und nennt, dem zufolge, die eben

1) Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. I S. 225 (dies. Annal. Bd. XXIV S. 290) und Dumas. *Annal. de chim. et phys. T.* XXXXIX *p.* 208.

2) Diesen Namen hat der Verfasser dem Mesit von Reichenbach nachgebildet, ohne damit jedoch entscheiden zu wollen, dafs der Mesit dieses Chemikers Essiggeist war oder nicht. Uns scheint der Name nicht ganz glücklich gewählt, und wir haben daher, statt seiner und des analogen: „*Mesitic ether*,“ einstweilen die Benennungen Essig-

erwähnten Substanzen *Mesitylēn* und *Mesityloxyd*, dabei die Existenz eines Radicals, *Mesityl* genannt, $C_6 H_{10}$, voraussetzend, welches dem *Aethyl* entspricht, bis jetzt aber noch nicht isolirt worden ist.

I. *Mesitylēn.* Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Essiggeist, so wird sogleich sehr viel Wärme entwickelt, die Mischung färbt sich dunkelbraun, und, wenn bedeutender Ueberschufs von Säure da ist, entweicht viel schwefligsaures Gas. Die Producte dieser verwickelten Reaction sind nach Verhältnifs der Ingredienzien verschieden, unter andern: Mesitylēn, Mesityloxyd und eine eigenthümliche wachsartige Substanz.

Um Mesitylēn darzustellen, destillire man ein Gemisch von zwei Volumen Essiggeist und einem Volum Vitriolöl aus einer Glasretorte. Bei sorgsamer Mäfsigung der Hitze schäumt die Masse bis kurz vor dem Ende der Operation nur sehr wenig auf. Das Uebergehende besteht aus einer wäfsrigen, stark mit schwefliger Säure beladenen Flüssigkeit, und einem auf dieser schwimmenden gelblichen Oel, am Volume ungefähr ein Viertel des angewandten Essiggeistes betragend. Diefs wird abgegossen, gut gewaschen, um es von schwefliger Säure zu befreien, und darauf destillirt, erst im Wasserbade, um eine geringe Menge noch anhängenden Essiggeistes zu vertreiben, und dann ohne dieses Bad, wo dann reines Mesitylēn übergeht. Die Destillation darf jedoch nicht zu weit getrieben werden, da eine Substanz beigemischt ist, die, obwohl weniger flüchtig als das Mesitylēn, sonst die letzten Antheile desselben verunreinigen

geist und *Essiggeistäther* gebraucht, als daraus wenigstens kein Mifsverständnifs entspringen kann, was der Fall seyn würde, wenn man z. B. den Mesit anwenden wollte, da derselbe neuerlich von den HH. Weidmann und Schweizer wieder in der ursprünglichen Bedeutung gebraucht worden ist (Ann. Bd. XXXXIII S. 616). Die Namen: Mesitylēn, Mesytil u. s. w., werden wohl für das Erste zu keinen Irrungen Anlafs geben. *P.*

würde. Das Mesitylēn wird nun 24 Stunden lang mit wohlgetrocknetem Chlorcalcium digerirt, abgegossen, und abermals destillirt.

Reines Mesitylēn ist farblos, sehr leicht, siedet bei 276° F., besitzt einen höchst charakteristischen milden Knoblauchgeruch, brennt mit heller, weifser und stark rufsender Flamme, wird nicht von Alkalien angegriffen, giebt aber mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor Producte, die weiterhin beschrieben werden sollen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I.	0,220	gaben 0,206	Wasser	u. 0,717	Kohlensäure	
II.	3,129	- 0,315	-	- 1,054	-	-
III.	0,248	- 0,236	-	- 0,788	-	-

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.	At.	Berechnet.
Kohle	90,14	88,59	90,08	6	90,19
Wasserstoff	10,39	10,29	10,55	8	9,81
	100,53	98,88	100,63		100,00.

Das Mesitylēn ist also Essiggeist weniger zwei Atome Wasser, $C_6H_{12}O_2 - H_4O_2 = C_6H_8$, und verhält sich zum Essiggeist wie ölbildendes Gas zum Alkohol.

II. *Mesityloxyd* (Essiggeistäther). Es wird, bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Essiggeist, immer zuerst gebildet, aber, wenn die Hitze steigt, durch die Säure wieder zerstört, die ihm allen Sauerstoff als Wasser entzieht und es in Mesitylēn überführt. Mischt man gleiche Volume Schwefelsäure und Essiggeist, stellt das Gefäfs in kaltes Wasser, um jede Steigerung der Temperatur und Entwicklung von schwefliger Säure möglichst zu verhüten, setzt, wenn die dunkelbraune Mischung ganz kalt geworden ist, das Doppelte ihres Volums Wasser hinzu und läfst sie nun einige Zeit stehen, so scheidet sich an der Oberfläche allmälig eine dickliche Flüssigkeit aus, welche mit der Pipette entfernt und durch Destillation mit etwas Kalk gereinigt werden kann. Diese läfst sich durch

Rectification in Portionen von verschiedener Flüchtigkeit zerlegen. Meistens besteht sie aus Mesitylēn; allein sie enthält auch eine Portion von der zuvor erwähnten festen Substanz, und eine Flüssigkeit, die flüchtiger als Mesitylēn ist und den Essiggeistäther darstellt.

Im nächsten Paragraph wird gezeigt werden, wie man Mesitylchlorid leicht in Menge erhalten kann. Dieses löst man in Alkohol, setzt Kali hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch geworden, erwärmt sie und fügt nun das Sechs- bis Achtfache ihres Volums an Wasser hinzu. Sogleich scheidet sich ein gelbes Oel in grofser Menge ab und die Flüssigkeit enthält Chlorkalium. Diefs Oel wird, zur Trocknung, auf Chlorcalcium gegossen, und dann rectificirt, um es von Essiggeist und einer Spur Mesitylēn zu befreien; jener geht zuerst, dieses zuletzt über. Bei dieser Reaction geht das Chlor vom Mesityl zum Kalium, und der Sauerstoff des Kali nimmt seine Stelle ein.

So gereinigt ist der Essiggeistäther klar, sehr flüssig, farblos und aromatisch, der Pfeffermünze ähnlich riechend; er brennt mit sehr leuchtender, etwas rufsender Flamme und siedet bei 248° F. Seine Verbindungen werden weiterhin beschrieben werden. Seine Zusammensetzung ergab sich aus folgenden Analysen:

I. 0,610 gaben 0,582 Wasser u. 1,628 Kohlensäure
II. 0,433 - 0,410 - - 1,139 - -

Diefs giebt:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Kohle	73,60	72,72	6	73,88
Wasserstoff	10,59	10,52	10	10,05
Sauerstoff	15,81	16,76	1	16,07
	100,00	100,00		100,00.

III. *Mesitylchlorid.* Es ganz rein zu erhalten, ist ungemein schwer. Mischt man Salzsäure mit Essiggeist, so wird die Mischung dunkelbraun, und, wenn man sie

destillirt, geht der Essiggeist fast unverändert über. Leitet man salzsaures Gas in Essiggeist, so wird es rasch und in großer Menge absorbirt, die Lösung wird dunkelbraun, sehr sauer und dicht. Um nur zwei Unzen Gas zu zersetzen, bedarf es eines mehrtägigen, ununterbrochenen Hineinleitens von Gas. Wäscht man die dann erhaltene dunkle, schwere Flüssigkeit mit Wasser, worin sie zu Boden sinkt, so wird eine große Menge Salzsäure in Freiheit gesetzt, und wenn man nun die Flüssigkeit erst mit Bleioxyd und darauf mit Chlorcalcium digerirt, hat man unreines Mesitylchlorid. Dieses sinkt in Wasser rasch unter, ist immer dunkel gefärbt, wirkt, frisch bereitet, zwar nicht auf Lackmuspapier, wird aber schon nach einer Nacht so sauer, daß es dicke Dämpfe von Salzsäure ausstößt; dabei wird es sehr dunkelbraun und undurchsichtig, und, wenn man es erhitzt, braust es von entweichendem Chlorwasserstoffgas auf. Destillirt man es, so wird eine große Menge dieses Gases in Freiheit gesetzt, und das Destillat schwimmt auf Wasser, wegen des Gehalts an Essiggeist und Essigäther. Es ist also unmöglich diesen Körper durch Destillation zu reinigen. Drei Analysen zeigten, daß das so erhaltene Mesitylchlorid sehr unrein sey, eine bedeutende Menge Mesityloxyd und Essiggeist enthalte.

Reines Mesitylchlorid läßt sich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essiggeist erhalten. Man setzt das erstere zu dem letzteren, mit dem, wenn er nicht ganz wasserfrei ist, sogleich eine lebhafte Reaction eintritt. Man setzt Wasser tropfenweis hinzu, und stellt das Gefäß in kaltes Wasser, um das Aufbrausen zu mäßigen. Wenn, dem Gewichte nach, ungefähr zwei Theile Phosphorchlorid gegen einen Theil Essiggeist angewandt worden sind, hat man drei bis vier Volume Wasser hinzusetzen. Es setzt sich dann eine schwere, schwach gefärbte Flüssigkeit ab, welche mit möglichst wenig Wasser gewaschen, und dann auf frisch geschmolzene Stücke

von Chlorcalcium geschüttet wird. Da sie kein Chlorcalcium löst, so braucht sie bloſs abgegossen zu werden; eine Destillation würde sie wieder in Salzsäure und Mesitylēn zerlegen. Ungeachtet aller Sorgfalt bei diesem Proceſs ist es übrigens sehr schwer, das Mesitylchlorid frei von Essiggeist und Essiggeistäther zu erhalten. Nur eine, nämlich die folgende Analyse lieferte mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

0,483 gaben 0,294 Wasser und 0,826 Kohlensäure. — 0,673 gaben 1,252 Chlorsilber. Hieraus folgt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	47,27	6	47,66
Wasserstoff	6,67	10	6,49
Chlor	45,88	2	45,85
	99,82		100,00.

IV. *Mesityljodid.* Behandelt man Jod, Phosphor und Essiggeist genau so, wie man Jodäther aus Alkohol macht, so geschieht die Reaction ohne Abscheidung von Kohle, aber unter Entwicklung einer ungeheuren Menge jodwasserstoffsauren Gases, und es destillirt eine sehr schwere, durch Jod tief gefärbte Flüssigkeit, die fast ganz wie Jodäther riecht. Die rückständige Flüssigkeit in der Retorte ist durch Beimischung einer kleinen Menge einer gelben Substanz, die sich in Flitterchen, gleich dem Jodblei, absetzt, schwach gelb gefärbt, und gesteht beim Erkalten zu einer faserigen Masse aus seidenartigen Krystallen. Das Destillat, durch Waschen mit Wasser von anhängender Jodwasserstoffsäure befreit, ist noch durch Jod gefärbt, von dem sie durch etwas Kaliwasser befreit werden kann. Bald färbt sie sich aber wieder, indem sich erst Jod und dann Kohle absetzt, während Jodwasserstoff entweicht. Diese Zersetzung geschieht gleich schnell, das Mesityljodid mag mit Wasser in Berührung seyn oder nicht. Immer ist das Product auſserordentlich unrein, gemengt mit Essiggeist, Essiggeist-

äther und zuweilen mit Mesitylēn; es kann nicht durch Destillation gereinigt werden, da es dadurch eine theilweise Zersetzung in Mesitylēn und Jodwasserstoffsäure erfährt.

Folgende Methode gab zuweilen ein Product, dessen Zusammensetzung besser mit der Theorie stimmte, als das durch Destillation erhaltene. Eine kleine Menge Jod wird in eine Glasröhre gebracht, etwa das doppelte Volum Essiggeist darauf gegossen und nun ein Stück Phosphor hineingethan. Man unterstützt von Zeit zu Zeit die Reaction durch Hitze, setzt darauf Wasser hinzu und schüttelt Alles durcheinander; sogleich scheidet sich eine Quantität Mesityljodid ab, das reiner als das durch Destillation erhaltene ist. Die theoretische Zusammensetzung des Mesityloxyds in 100 ist: Kohle 21,9, Wasserstoff 2,9, Jod 75,2, entsprechend der Formel $C_6H_{10}J_2$.

Wird Mesitylchlorid mit einer Auflösung von Schwefelkalium (*Sulph-hydrate of Potassium*) in Alkohol destillirt, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, leichter als Wasser, die noch viel unverändertes Mesitylchlorid, nebst etwas Essiggeistäther enthält, aber einen starken unangenehmen Geruch besitzt, und allmälig Schwefel absetzt. Wahrscheinlich kann auf diese Weise ein *Mesitylsulfid* dargestellt werden.

V. *Verbindungen des Mesityläthers mit Sauerstoffsäuren.* Vermischt man Essiggeist mit dem doppelten Gewicht an Vitriolöl, so wird die Masse sehr heifs und dunkelbraun, während viel schwefligsaures Gas entweicht. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit dem 2- oder 3fachen Volum Wasser, und neutralisirt sie durch eine Base. Bei Anwendung von kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd, entstehen lösliche Salze. Nahm man eine geringere Menge Schwefelsäure, so erhält man ähnliche Salze; allein die mit der unorganischen Base verbundene Substanz ist dann nicht Bisulphat, sondern Sulphat von Mesitylēn. Es scheint selbst,

dafs die Salze des Protosulphats vorzugsweise gebildet werden, da sie zuweilen entstanden, wenn, um Bisulphat zu bilden, eine grofse Menge Vitriolöl angewandt wurde. Das Sulphat heifse: *Mesitylschwefelsäure* (Sulpho-mesitylic-Acid), und das Bisulphat: *Mesityldoppelschwefelsäure* (Persulpho-mesitylic-Acid).

VI. *Mesityldoppelschwefelsaurer Kalk* wird beim Abdampfen als eine zerfliefsliche körnige Masse mit eingemengten kleinen Prismen erhalten, kann ohne Schwärzung vollständig getrocknet werden, und verliert dabei ein Atom Krystallwasser. Stark erhitzt, fängt es Feuer, schwärzt sich und hinterläfst nach der Verbrennung einen weifsen, sehr schwach alkalisch reagirenden Rückstand. Dabei wird nichts von einer Säure entwickelt.

0,529 des Salzes, im Platintiegel mit etwas Salpetersäure erhitzt, zersetzten sich ruhig, und hinterliefsen 0,373 oder 70,50 Procent ganz weifsen schwefelsauren Kalks. — 0,972 gaben 0,292 Wasser und 0,651 Kohlensäure, d. h. 3,33 Proc. Wasserstoff und 18,52 Proc. Kohle:

Die Formel:

$$2SO_3 + C_6H_{10}O + 2CaO + H_2O$$

giebt:

$2SO_3$ =	1002,330	40,95	70,02 Gyps
$2CaO$ =	712,038	29,07	
C_6 =	458,625	18,76	
H_{12} =	74,880	3,06	
O_2 =	200,000	8,16	
	2447,873	100,00	

ist also offenbar die richtige.

VII. *Mesityldoppelschwefelsaurer Baryt* ist ganz neutral, krystallisirt in perlmutterartigen Tafeln, wird, bei Erhitzung, braun, verkohlt und hinterläfst schwefelsauren Baryt. 0,430 gaben 0,337 oder 78,4 Proc. schwefelsauren Baryt. Die Formel:

$$2SO_3 + C_6H_{10}O + 2BaO + H_2O,$$

giebt

giebt:

$$\left.\begin{array}{l} 2SO_3 = 1002{,}330 = 27{,}5 \\ 2BaO = 1913{,}760 = 52{,}5 \end{array}\right\} 80{,}0$$

Mesityloxyd	=	621,025	= 16,7
Wasser	=	112,480	= 13,3
		3649,595	100,0.

Weiter ward es nicht analysirt. Das Bleisalz scheint sehr zerfliefslich und unkrystallisirbar zu seyn; analysirt ward es nicht.

VIII. *Mesitylschwefelsaurer Kalk* wird im Allgemeinen gebildet, wenn die dem Essiggeist hinzugefügte Menge Vitriolöl kleiner ist, als die Entstehung der vorhergehenden Salzklasse erfordert, z. B. wenn 2 Volumen Essiggeist mit 1 Vol. Vitriolöl vermischt werden. Ist die Lösung sehr concentrirt, so bildet sich beim Erkalten eine Masse kleiner Krystalle, die denen des früheren Salzes ähneln, aber in der Zusammensetzung von ihnen verschieden sind.

0,625 dieses Salzes im Platintiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, verloren 0,045 oder 7,2 Proc. Wasser, und hinterliefsen 0,580 eines ganz weifsen Rückstands. Dieser in Wasser gelöst, mit kleesaurem Ammoniak gefällt, der kleesaure Kalk gesammelt und mit dem Filter verbrannt, gab 0,244 kohlensauren Kalks, worin 0,1374 oder 23,7 Proc. reinen Kalks. — Bei Erhitzung dieses Salzes mit Salpetersäure geschieht die Zersetzung, wegen rascher Verbrennung, mit einer schwachen Explosion, welche immer etwas von dem leichten Gypsrückstand zum Tiegel hinausschleudert; der Rückstand ist jedoch ganz neutral, und freie Schwefelsäure geht nicht fort. In zwei Versuchen der Art betrug der rückständige Gyps, obwohl etwas verloren ging, 47 und 53 Procent.

0,765 des getrockneten Salzes gaben 0,304 Wasser

und 0,848 Kohlensäure, in 100 also 4,40 Wasserstoff und 30,29 Kohle.

Die Formel $SO_3 + C_6 H_{10} O + CaO$ giebt:

SO_3	$= 501,165$	33,8
CaO	$= 356,019$	24,1
C_6	$= 458,625$	31,0
H_{10}	$= 62,400$	4,2
O	$= 100,000$	6,9
	1478,209	100,0.

Die erhaltenen 7,2 Proc. Krystallwasser entsprechen einem Atom. Die Formel für die Krystalle ist also:

$$SO_3 + C_6 H_{10} O + CaO + H_2 O.$$

Ein Umstand, durch welchen die oben beschriebenen Salze in der Analogie von den weinschwefelsauren, methylēnschwefelsauren und naphthalinschwefelsauren abweichen, ist der, dafs die Quantität der unorganischen Base hinreichend ist, die Gesammtmenge der Schwefelsäure zu neutralisiren.

Durch Zersetzung des mesitylschwefelsauren und mesityldoppelschwefelsauren Baryts, mittelst Schwefelsäure, bekam man Flüssigkeiten, die, erhitzt, stark nach Mesityläther zu riechen begannen und freie Schwefelsäure enthielten. Noch weiter abgedampft, ward die Lösung schwarz und schweflige Säure entwich. Es scheint demnach, dafs beide Mesitylschwefelsäuren löslich sind in Wasser, aber es gelang nicht, sie zu isoliren.

Zugleich ersieht man, dafs ein mesityldoppelschwefelsaures Salz betrachtet werden kann als eine Verbindung von einem mesitylschwefelsauren und einem schwefelsauren von derselben Basis. So ist:

$$2SO_3 + C_6 H_{10} O + 2CaO + H_2 O,$$

gleich mit:

$$(SO_3 + C_6 H_{10} O + CaO + H_2 O) + SO_3 . CaO,$$

woraus zugleich erhellt, dafs die Schwefelsäure ihr volles *Sättigungsvermögen* behält.

IX. *Mesityl-unterphosphorige Säure.* Von dieser, bis dahin in der organischen Chemie ohne Analogie dastehenden Säure wurde bloſs das Barytsalz untersucht, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung indeſs so charakteristisch sind, daſs an seiner wahren Natur kein Zweifel bleiben kann.

Destillirt man, zur Bereitung von Mesityljodid, ein Gemisch von Jod, Phosphor und Essiggeist, so bleibt, falls etwas Phosphor in Ueberschuſs ist, eine dicke Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten zu einer Masse amianthähnlicher Krystalle gesteht. Die Zersetzung geht ohne Abscheidung von Kohle vor sich; die einzigen Producte sind: unreines Mesityljodid, die weiſsen, faserigen Krystalle und eine sehr geringe Menge einer gelben Substanz, von der hernach ein Weiteres. Die Krystalle lösen sich im Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die zugleich sehr sauer und stark bitter schmeckt. Neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, giebt die Flüssigkeit ein unlösliches und ein lösliches Salz. Die Lösung ist fast bis zur Trockne abzudampfen und dann erkalten zu lassen, wo sie eine krystallinische Masse bildet. Diese hat man mit starkem Alkohol zu kochen, welcher eine Quantität Jodbarium löst, entstanden aus der Jodwasserstoffsäure, mit welcher die Krystalle in der Retorte verunreinigt waren. Das Kochen mit Alkohol muſs so lange wiederholt werden, bis der Salzrückstand bei Befeuchtung mit Salpetersäure keine Spur von Jod giebt. Dann kann er als rein betrachtet werden; da er, obwohl zu verschiedenen Zeiten bereitet, immer dasselbe analytische Resultat lieferte. Das Salz erscheint als eine Masse kleiner, weiſser, krystallinischer Körner von stärkmehlartigem Ansehen, die neutral reagiren. Erhitzt fängt es Feuer, brennt mit reiner Phosphorflamme und stöſst dicke Dämpfe von Phosphorsäure aus; wenn kein Phosphor mehr ausgegeben wird, ist der Rückstand schwarz, allein weiter erhitzt, hinterläſst er weiſsen phosphorsauren

Baryt. Mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, findet eine sehr heftige Reaction statt, und wenn man nicht große Vorsicht anwendet, wird ein Theil des Materials aus dem Gefäße geschleudert. Jedenfalls geht etwas Phosphor verloren, da er in Gasform entweicht. Wenn man diefs Salz einmal in fester Gestalt erhalten hat, löst es sich sehr schwierig wieder im Wasser, wiewohl zwischen dem sich lösenden und dem ungelösten Theil kein merkbarer Unterschied in der Zusammensetzung aufzufinden ist.

0,700 des Salzes wurden, mit Salpetersäure befeuchtet, in einem Platintiegel sehr vorsichtig durch Hitze zersetzt. Die Wirkung war heftig, doch ohne etwas herauszuschleudern. Der Rückstand, mit Salpetersäure behandelt, bis er weifs war, wog 0,520 oder 74,3 Proc. Er ward in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch schwefelsaures Natron gefällt. Es entstanden 0,467 schwefelsauren Baryts, entsprechend 43,8 Baryt von 100 Salz.

0,368 Salz, ähnlich behandelt, gaben 0,277 Rückstand, und diese wiederum 0,247 oder 67,1 Proc. schwefelsauren Baryts, enthaltend 44,0 Baryt.

I. 0,469 Salz gaben 0,169 Wasser und 0,346 Kohlensäure, d. h. in Hundert 4,00 Wasserstoff und 20,40 Kohle.

II. 0,566 Salz gaben 0,186 Wasser und 0,399 Kohlensäure, d. h. in Hundert 3,65 Wasserstoff und 19,49 Kohle.

Die Eigenschaften und die analytischen Resultate dieses Salzes können durch zwei Formeln erklärt werden. Nach der einen ist der Phosphor halb als Phosphorsäure und halb als Phosphorwasserstoff in dem Salz enthalten, und dieses wäre wasserfrei. Nach der andern ist aller Phosphor als unterphosphorige Säure zugegen, und das Salz enthält ein Atom chemisch gebundenen Wassers, das bei keiner Temperatur, die nicht eine vollstän-

dige Zersetzung herbeiführt, ausgetrieben werden kann. Diese Formeln sind:

I. $P_2O_5 + 2BaO + 2(C_6H_{10}O) + P_2H_6$

II. $P_2O + BaO + C_6H_{10}O + H_2O$,

welche geben:

I.			II.		
$2P_2$	= 784,62	17,6	P_2	=392,310	18,0
$2BaO$	=1913,76	42,7	BaO	=956,880	43,8
C_{12}	= 917,25	20,5	C_6	=458,625	21,0
H_{26}	= 162,24	3,6	H_{12}	= 74,880	3,5
O_7	= 700,00	15,6	O_3	=300,000	13,7
	4477,87	100,0		2182,695	100,0.

Die letztere ist wohl die wahrscheinlichere. Wir haben, selbst im unorganischen Reich, nur sehr wenig Beispiele vom Ersatz des Wassers durch Phosphorwasserstoff, ersteres mag als Base oder als Krystallwasser zugegen seyn, und das Verhältnifs des Sauerstoffs der beiden Oxyde zu dem der Phosphorsäure ist nicht das gewöhnliche in den Phosphaten. Dagegen giebt die zweite Formel die Zusammensetzung eines basischen unterphosphorigsauren Salzes, welches sich durch Zusatz von vier Atomen Sauerstoff in ein gewöhnliches phosphorsaures verwandeln würde, wobei der Sauerstoff der Basen sich zu dem der Säure wie 3 : 5 verhielte.

X. *Mesitylphosphorsäure.* Wenn man glasige Phosphorsäure mit ihrem gleichen Gewicht Essiggeist vermischt, so entwickelt sich bedeutend Hitze und die Mischung wird dunkelbraun. Bei Neutralisirung der Flüssigkeit mit einer Base wird ein lösliches Mesitylphosphat erhalten, doch in sehr geringer Menge. Das mesitylphosphorsaure Natron krystallisirt in feinen rhomboidalen Tafeln, die an der Luft, durch Verlust von einer gewissen Menge Wasser, opak werden. Erhitzt, schmelzen sie in ihrem eigenen Krystallwasser, und hinterlassen eine weifse Masse, die, stärker erhitzt, sich aufbläht,

schwarz wird, und endlich brennt, mit Zurücklassung von weifsem phosphorsauren Natron.

Wegen geringen Vorraths von diesem Salz konnte es nicht weiter als durch Bestimmung des Wassers und des phosphorsauren Salzes zerlegt werden. 0,379 krystallisirten Salzes vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr erschienen, wogen 0,295; darauf geglüht, blieben 0,185 phosphorsaures Natron zurück. Hienach hat man:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Natron	48,8	49,7
Essiggeist	29,0	28,4
Natron	22,2	21,9
	100,0	100,0.

Letzteres nach der Formel:

$$P_2O_5 + C_6H_{12}O_2 + NaO + 5H_2O.$$

Da ein Atom Wasser mit dem Mesityläther zurückblieb, so kann man annehmen, die Phosphorsäure sey verbunden mit drei Atomen Base und fünf Atomen Krystallwasser, entsprechend der Formel:

$$P_2O_5 + (NaO + C_6H_{10}O + H_2O) + 5H_2O.$$

Vom Pteleyl.

Im Laufe der vorstehenden Untersuchung entdeckte der Verf. Verbindungen eines Kohlenwasserstoffs, bestehend aus C_6H_6, der in eben solcher Beziehung zum Mesitylēn, C_6H_8, steht, wie das Acetyl, C_4H_6, zum Aetherin, C_4H_8. Diesen Kohlenwasserstoff nennt der Verfasser *Pteleyl*, von πτελεη, *ulmus*, weil er auch in der *Ulmsäure* $5(C_6H_6O_3)$ enthalten ist. Das Mesitylēn wäre darnach ein Pteteylhydrür $= C_6H_6 . H_2$, wie das Aetherin ein Aethylhydrür $= C_4H_6 . H_2$. Bis jetzt gelang es indefs noch nicht, das Pteleyl zu isoliren.

XI. *Pteleylchlorid.* Leitet man einen Strom trocknen Chlorgases in reines Mesitylēn, so wird er, unter Entwicklung vieler Hitze und unter starkem Aufbrausen, von entweichendem salzsauren Gase reichlich absorbirt. Bei fortdauerndem Hineinleiten fangen kleine Nadeln an sich am Rande der Flüssigkeit zu bilden, und zuletzt gesteht die ganze Masse zu solchen spiefsigen Krystallen. Diese müssen in kochendem Aether gelöst werden, aus dem sie beim Erkalten in glänzend weifsen vierseitigen Prismen anschiefsen, während der Ueberschufs vom Mesitylēn gelöst bleibt. Sie erfordern zu ihrer Reinheit eine mehrmalige Auflösung und Umkrystallisirung, und müssen zuletzt zwischen Fliefspapier, nicht an der Luft, getrocknet werden. Sie ähneln sehr den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Chinins. Sie sind unlöslich in Wasser, werden von einer wäfsrigen oder alkoholischen Kali-Lösung nicht angegriffen, sind ohne Zersetzung flüchtig, doch erst in hoher Temperatur, und lassen sich in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniak ohne Veränderung sublimiren.

0,352 dieser Krystalle, verbrannt, gaben 0,145 Wasser und 0,645 Kohlensäure, also in Hundert 4,00 Wasserstoff und 50,66 Kohle. Der Rest ist nothwendig Chlor.

0,549 anderer, abermals aus Aether krystallisirter Krystalle gaben 0,215 Wasser und 0,976 Kohlensäure, also in Hundert 4,34 Wasserstoff und 49,15 Kohle.

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_6 H_6 Cl_2$, welche giebt:

Kohle	48,87	
Wasserstoff	3,99	100
Chlor	47,14	

Der Körper ist also gebildet, indem im Mesitylēn, $C_6 H_8$, zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Chlor ersetzt wurden; das hypothetische Radical $C_6 H_6$ blieb dabei ungeändert.

XII. *Pteleyljodid.* So nennt der Verfasser eine

Substanz, die er nie in hinlänglicher Menge erhalten konnte, um sie zu analysiren, die er aber nach ihren Eigenschaften für diese Verbindung halten mufste.

Mesitylēn löst Jod in grofser Menge zu einer tiefrothen Flüssigkeit, die sich, wochenlang im Sonnenschein gestellt, nicht verändert, auch ohne Veränderung destillirt werden kann. Diese Reaction giebt also kein Resultat.

Wenn Jod, Phosphor und Essiggeist, behufs der Darstellung von Mesityljodid, zusammen destillirt werden, so entweicht, wie schon erwähnt, viel Jodwasserstoffgas, und mit unreinem Mesityljodid geht viel Jod über, während in der Retorte faserige Krystalle von mesitylunterphosphoriger Säure zurückbleiben, gemengt mit goldfarbenen Schüppchen, die krystallisirtem Jodblei ähnlich sehen. Bei Lösung der mesityl-unterphosphorigen Säure in Wasser bleiben die Schüppchen zurück, können abfiltrirt und getrocknet werden, wo sie dann ihren Glanz verlieren und ein goldgelbes Pulver darstellen. Diefs Pulver ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Aether, daraus in glänzenden Flitterchen sich abscheidend, welche an der Luft wieder matt werden. Es ist flüchtig, doch erst nahe bei Glühhitze. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es unverändert und bildet ein glänzend goldfarbenes Sublimat. Streicht aber der Dampf durch einen zuvor sehr erhitzten Theil der Röhre, so wird daselbst Kohle abgelagert und viel Jod in Freiheit gesetzt. — Um diese Substanz zu bilden, wurden Pteleylchlorid und Bleijodid zusammen erhitzt; allein das Chlorid sublimirte gröfstentheils unverändert, und es bildeten sich nur Spuren der gesuchten Substanz.

Diese Substanz hat offenbar viele Aehnlichkeit mit dem Jodoform, sowohl im Ansehen, als in Farbe und im Verhalten zu Alkohol, Wasser und Aether; allein in seiner Beständigkeit bei Erhitzung weicht es völlig von diesem ab. Dumas sagt, und ich habe diefs bestätigt

gefunden: »*A une temperature peu elevée, insuffisante pour charbonner le papier, il se decompose en jode, l'acide hydriodique et charbon.*« Uebrigens ist zu bemerken, dafs das Formyl, das Radical des Jodoforms, polymer ist mit dem Pteleyl; ersteres ist $C_2 H_2$, letzteres $C_6 H_6$.

Der Umstand, dafs diese Substanz durch Einwirkung von Jod auf eben entstehendes Mesitylēn gebildet wird, und sie in ihren Eigenschaften dem Pteteylchlorid sehr nahe kommt, veranlafste, sie als Pteleyljodid zu betrachten, zusammengesetzt nach der Formel: $C_6 H_6 J_2$, welche in Hundert giebt 22,17 Kohle, 1,75 Wasserstoff und 76,08 Jod.

XIII. *Salpetrigsaures Pteleyloxyd.* Destillirt man Essiggeist mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so geht er unverändert über, falls die Säure verdünnt ist; ist sie aber concentrirt, so entstehen blofs Mesitylēn und Spuren von Mesityl-Aether. Das Manganhyperoxyd bleibt also bei der Action aufser Spiel, und Essiggeist und Säure wirken in schon beschriebener Weise auf einander.

Mischt man reinen Essiggeist mit der Hälfte seines Volumes an starker Salpetersäure und erwärmt die Mischung, so findet ein sehr heftiges Aufbrausen statt, wobei eine grofse Menge rother Dämpfe entweicht. Erhitzt man die Mischung, um sie zu destilliren, so steigert sich die Zersetzung bis zu einer Explosion, so dafs bei zwei dergleichen Versuchen die Retorte zersprengt wurde. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure findet nur eine schwache Reaction statt, und das Destillat besteht aus unzersetztem Essiggeist. Wenn man dagegen das Gemisch von Essiggeist und starker Salpetersäure bis zum Beginn des Aufbrausens erwärmt, dann durch Eintauchen des Gefäfses in kaltes Wasser die Reaction verzögert, wiederum etwas erwärmt und erkaltet, dieses fünf bis sechs Mal wiederholt, und endlich das Ganze mit dem fünf- bis 6fachen Volume Wasser vermischt, so setzt sich eine schwere, blafsgelbe Flüssigkeit

ab, welche man durch Waschen mit Wasser von aller anhängenden Säure befreien, und dann durch Digestion mit einigen Stückchen Chlorcalcium trocknen kann. So erhalten, ist die Flüssigkeit eine variable Mischung von zwei Substanzen, von denen die eine dünnflüssig, die andere fast halbflüssig ist. Die Menge der letzteren ist desto gröſser, je mehr rothe Dämpfe fortgingen; die erstere waltet dagegen vor, wenn das Wasser vor dem weiteren Fortschritt der Zersetzung zugesetzt ward. Keine kann auf solche Weise rein erhalten werden, aber ihre Natur läſst sich doch mit hinlänglicher Sicherheit ermitteln.

Die leichtere und dünnflüssige Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und wird von diesem allmälig zersetzt. Alkalien lösen sie mit dunkelbrauner Farbe, und Papier in diese Lösung getaucht, brennt, nach dem Trocknen, wie Zündschwamm. Geruch und Geschmack sind durchdringend, aber süſslich. Im Wasserbade erhitzt, zeigt es keine Verdampfung. In die Flamme einer Lampe gebracht, zersetzt es sich mit einer so heftigen Explosion, daſs eine mäſsige Quantität schon den Apparat zertrümmert. Die Producte sind rothe Dämpfe von salpetriger Säure, gemischt mit einem weiſsen, sehr schweren Dampf, und der Boden der Retorte ist mit einem starken Absatz von Kohle bekleidet.

Wegen dieser Eigenschaften kann die Substanz nicht durch Destillation gereinigt und mit sicheren Resultaten zerlegt werden. Verschiedene Analysen derselben gaben, wegen Beimischung der dickeren Flüssigkeit, nie genau dasselbe Resultat, doch blieb das Verhältniſs zwischen Kohle und Wasserstoff immer fast constant.

Die Flüssigkeit mit dem gröſsten Kohlengehalt gab in Hundert 50,43 Kohle und 4,53 Wasserstoff. Die mit dem kleinsten 44,57 Kohle und 4,02 Wasserstoff. In ersterer ist das Atomenverhältniſs C : H = 6 : 6,34, in *letzterer* = 6 : 6,64. In beiden Flüssigkeiten ist also

C : H nahe = 6 : 6. Auch ist gewifs, dafs die dünnflüssige Flüssigkeit den Stickstoff als salpetrige Säure enthält, entsprechend der Formel:

$$C_6 H_6 N_2 O_4 \text{ oder } C_6 H_6 O + N_2 O_3,$$

die auf 100 giebt 42,8 Kohle, 3,5 Wasserstoff, 16,5 Stickstoff und 37,2 Sauerstoff. Die Bildung dieses Körpers geschieht wahrscheinlich so, dafs erst eine Verbindung von Salpetersäure und Mesityloxyd entsteht, die darauf Wasser verliert, entsprechend der Formel:

$$N_2 O_5 + C_6 H_{10} O - O_2 H_4 = N_2 O_3 + C_6 H_6 O.$$

XIV. *Mesityl-Aldehyd.* Es ist die eben erwähnte dickflüssige Flüssigkeit, welche sich indefs auf diese Weise nicht rein erhalten läfst. Dagegen erhält man es ganz rein, wenn man Mesitylēn mit Salpetersäure kocht, so lange noch eine Einwirkung stattfindet, darauf das Product mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet. Es ist eine röthlichgelbe, dicke und schwere Flüssigkeit von süfslichem, durchdringendem Geruch, schwer löslich in Wasser, aber augenblicklich und mit gelbbrauner Farbe in Alkalien. Es absorbirt trocknes Ammoniak sehr rasch, eine braune, wie Harz aussehende Masse bildend, welche sich in Wasser löst. Vorsichtig abgedampft, liefert diese Lösung Krystalle von Mesityl-Aldehyd-Ammoniak. Mit salpetersaurem Silber vermischt, bewirkt dieselbe Lösung sogleich einen gelben Niederschlag, welcher, in der Flüssigkeit erhitzt, allmälig schwarz wird, doch so nur eine unvollständige Reduction erleidet. Setzt man dagegen einen Tropfen Kaliwasser hinzu, so wird das ausgeschiedene Silberoxyd sogleich reducirt, und das Metall setzt sich als ein schwarzes Pulver theils zu Boden, theils an die Seiten der Röhre. Ein Silberspiegel, wie bei der Reduction aus gewöhnlichem Aldehyd, wird niemals gebildet. Wahrscheinlich entsteht hiebei aber eine Säure mit Pteleyl zum Radical.

A. 0,385 dieses Aldehyds analysirt, gaben 0,213 Wasser und 0,918 Kohlensäure. — *B.* 0,410 einer an-

deren Portion, gaben 0,266 Wasser und 0,943 Kohlensäure.

Hienach hat man:

	A.	*B.*	Berechnet.	Atome.
Kohle	65,95	63,70	64,8	6
Wasserstoff	7,00	7,22	7,0	8
Sauerstoff	27,05	29,08	28,2	2
	100,00	100,00	100,0.	

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich demnach leicht, aus Essiggeist:

$$C_6H_{12}O_2 + N_2O_5 - H_4O_2 - N_2O_3 = C_6H_8O_2,$$

aus Mesitylēn:

$$C_6H_8 + N_2O_5 - N_2O_3 = C_6H_8O_2,$$

wo in beiden Fällen N_2O_3 abgeschieden wird.

Da $C_6H_8O_2 = C_6H_6O + H_2O$, so ist das Mesityl-Aldehyd ein Hydrat vom Pteleyloxyd.

XV. *Mesitylchloral.* Es ist das bei Einwirkung von Chlor auf Essiggeist gebildete schwere Oel, welches Liebig sehr genau beschrieben und analysirt hat. Die Reaction beider Körper ist mit reichlicher Entwicklung von salzsaurem Gase begleitet; wenn diese ganz aufgehört hat, mufs man die Flüssigkeit, zur Austreibung des noch gelösten Gases, kochen und darauf über Chlorcalcium trocknen. Sie kocht bei 260° F., kann aber schwerlich ohne Zersetzung destillirt werden, da sie dabei dunkelbraun und trübe wird, und salzsaures Gas ausgiebt. Sie greift Nase und Augen heftig an, erregt mehrtägiges Thränen, zieht auf der Hand Blasen, vollkommen wie die von Kanthariden, und noch schwerer zu heilen, wie sie.

A, 0,930 dieses Chlorals gaben 0,251 Wasser und 0,958 Kohlensäure. — *B.* 0,880 gaben 2,028 Chlorsilber.

Hienach hat

	Gefunden.	At.	Berechnet.	At.	Berechnet.	Liebig's Analyse.
C	28,48	6 =	29,07	6 =	28,86	28,0
H	3,00	6 =	2,37	8 =	3,13	2,8
Cl	56,83	4 =	55,91	4 =	55,48	52,6
O	11,69	2 =	12,65	2 =	12,53	16,0
	100,00		100,00		100,00	100,0.

Nach der ersten Formel, $C_6H_6O_2Cl_4$ wäre die Entstehung dieses Chlorals ziemlich verwickelt, denn man hätte:

$$C_6H_{10}O + H_2O + Cl_4 - H_6 = C_6H_6O_2Cl_4.$$

Nach der zweiten $C_6H_8O_2Cl_4$ ist sie dagegen einfach das Werk der Austauschung von 4 At. Wasserstoff gegen 4 At. Chlor, nämlich:

$$C_6H_{10}O + H_2O + Cl_4 - H_4 = C_6H_8O_2Cl_4.$$

Die letztere hält der Verfasser daher für die wahrscheinlichere, wiewohl es sonst ungewöhnlich ist, bei der Analyse einer organischen Substanz, zumal einer chlorhaltigen, zu wenig Wasserstoff zu bekommen, wie es, nach dieser Formel, sowohl bei ihm als bei Liebig der Fall gewesen wäre.

Wenn Mesitylchloral mit halb so viel Alkali, als es zu lösen vermag, vermischt wird, so ist das Ungelöste unverändert, wie folgende zwei Analysen zeigten:

A. 0,500 des Rückstands gaben 0,164 Wasser und 0,547 Kohlensäure. — *B.* 0,774 gaben 0,241 Wasser und 0,841 Kohlensäure.

Daraus ergiebt sich:

	A.	*B.*
Kohle	30,25	30,04
Wasserstoff	3,64	3,44.

Es ist dasselbe Verhältnifs, wie vorhin. Es bildet sich also kein dem Chloroform analoger Körper.

Wenn dagegen dieses Chloral mit einem Ueberschufs von Alkali behandelt wird, so löst es sich gänz-

lich zu einer tief dunkelbraunen Flüssigkeit: es entsteht ein Metallchlorid und ein Salz von einer neuen Säure, dessen Zusammensetzung vielleicht $=C_6H_8O_4=C_6H_6O_3+H_2O$, indem für das ausgeschiedene Chlor des Chlorals der Sauerstoff des Alkalis eingetreten ist. Bis fernere Untersuchungen die Natur dieser Säure genauer ermittelt haben, kann man sie *Pteleylsäure* nennen. Ihre Salze sind fast alle löslich, die von den Alkalien und alkalischen Erden gaben braune Lösungen, die nicht die reducirenden Eigenschaften der ähnlichen Verbindungen des Mesityl-Aldehyds besitzen. Diese Säure, so wie zwei andere Säuren, die durch Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Essiggeist entstehen (wobei anfangs ein ganz neutrales Salz erhalten wird, das bald hernach in Carbonat und ein Salz von anderer Säure zerfällt), sollen Gegenstand künftiger Abhandlungen seyn.

XI. *Ueber das Dumasin* [1]*, eine neue mit dem Kampher isomere Flüssigkeit;*
von Robert Kane.

Bei der Destillation von essigsaurem Kalk erhält man neben dem Essiggeist eine geringe Menge eines empyreumatischen Oels, von dem ich mir bei Gelegenheit meiner früheren Untersuchungen so viel, als zur Ermittlung seiner Natur erforderlich war, verschaffen konnte. Ich bereitete damals den Essiggeist aus dem käuflichen essigsauren Kalk, welcher bei der Essigsäure-Fabrication aus der trocknen Destillation des Holzes gewonnen wird. Dieser ist braun und enthält immer etwas Kalk in Ueberschufs; ich weifs daher nicht, ob das Destillat aus ganz

1) Wünschenswerth wohl ein anderer, mit den üblichen Principien unserer Nomenclatur besser harmonirender Name. *P.*

reinem und weifsem essigsauren Kalk ganz dasselbe seyn würde.

Der unreine Essiggeist ist braun, und sondert, beim Stehen, eine leichtere Schicht ab. Wäscht man das Ganze mit Wasser, so zieht dasselbe aus dieser oberen Schicht viel Essiggeist aus, und reducirt deren Volum fast auf die Hälfte. Wiederholtes Waschen mit frischem Wasser nimmt noch mehr Essiggeist fort. Was nun zurückbleibt destillire man, und theile es nach seinem Siedpunkt, der von 160° auf 260° F. steigt, in verschiedene Portionen. Die Portionen, welche zwischen 220° und 260° F. übergehen, giefse man zusammen und destillire sie abermals. Dadurch gelingt es, eine fast farblose Flüssigkeit abzusondern, die unverändert bei 248° F. siedet.

Diese Flüssigkeit ist Dumasin. Sie hat einen starken, durchdringenden, empyreumatischen Geruch, ähnlich dem eines ätherischen Oels, ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol und Aether. Mit Salpetersäure gekocht, liefert sie eine eigenthümliche Säure, die ich bis jetzt nicht analysirt habe.

0,301 Dumasin analysirt, gaben 0,283 Wasser und 0,858 Kohlensäure. Diefs liefert folgende Resultate:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohle	78,82	10	79,30
Wasserstoff	10,44	16	10,35
Sauerstoff	10,72	1	10,35
	100,00		100,00.

Zur Controle dieser Analyse wurde folgende Bestimmung der Dichte des Dampfes gemacht:

Gewicht des dampfvollen Ballons	29,995 Grm.
- - luftvollen -	29,360 -
Unterschied	0,635 -

Temperatur des Dampfs	330° F.
- der Luft	58° F.
Volum des Ballons	17,1 Kubikzoll
Luftrückstand	2,2 -
Barometer	30,5 Zoll.

Hieraus ist die Dichte des Dampfs =5,204, und das Gewicht von 100 Kubikzoll engl. bei 32° F. und 30 Zoll Barometerdruck =170,81 Gran engl.

Die theoretische Dichte ist:

10 Vol. Kohle	=8,4279
16 - Wasserstoff	=1,1008
1 - Sauerstoff	=1,1026
	10,6313
2)	
Theoretische Dichte	=5,3156.

Die Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht also 2 Volumen Dampf, und das Dumasin ist demnach identisch mit gewöhnlichem Kampher, nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in der Dampfdichte. Beide können als ein Oxyd von Terpenthinöl betrachtet werden.

So ist:

Ein Vol. Terpenthinöldampf	=4,7643
Ein halb Vol. Sauerstoffgas	=0,5513
	5,3156.

Die Beziehung dieser sonderbaren isomeren Substanz zum Kampher wird sehr wahrscheinlich durch den Körper, welchen sie in ihrer Reaction mit Salpetersäure liefert, näheren Aufschlufs erhalten; sobald es meine Geschäfte erlauben, werde ich daher diesen einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

XII.

XII. *Ueber die Zuckersäure; von M. C. J. Thaulow* [1]).

Die bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zucker, neben Kleesäure, entstehende eigenthümliche Säure ist seit Scheele's Zeit mehrmals der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Hr. Guerin-Varry fand sie gemäfs der Formel $C_4 H_6 O_6$ zusammengesetzt, nach der sie die Bestandtheile von 1 At. Weinsäure und 1 At. Wasser enthielte. Er nannte sie Hydroxalsäure. Prof. Erdmann schlofs aus der Analyse ihres Bleisalzes, dafs sie identisch sey mit der von Hrn. Braconnot durch Schmelzung der gewöhnlichen Weinsäure erhaltenen, und von Hrn. Fremy Metaweinsäure genannten Säure. Diese Metaweinsäure ist im freien Zustande durch die Eigenschaft ausgezeichnet, durch Aufnahme von Wasser wieder in gewöhnliche Weinsäure überzugehen, und da Weinsäure und Hydroxalsäure gemeinschaftlich die Fähigkeit besitzen, mit Kali ein in Wasser schwerlösliches saures Salz zu geben, so gab diefs den HH. Erdmann und Liebig Veranlassung, beide für identisch zu halten. Später ist von Hrn. Hefs bewiesen worden, dafs diese beiden Säuren, die Hydroxalsäure und die Weinsäure, wesentlich verschieden sind, und erstere die Zusammensetzung

$$C_6 H_8 O_7$$

besitzt [2]). Mit Hrn. Hefs's Untersuchung sind aber die Abweichungen in den bisherigen Resultaten der Chemiker nicht erklärt; es blieb noch zweifelhaft, ob nicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder Stärke mehr als eine Säure gebildet werde. Diefs ist die Veranlassung zu den folgenden Versuchen gewesen.

1) Aus den Annal. d. Pharm. Bd. XXVII, vom Verfasser übersandt.
2) Diese Annal. Bd. XXXXII S. 347.

Bei Darstellung der Zuckersäure [1]) wurde auf folgende Weise verfahren. Die durch Kochen von Zukker mit verdünnter Salpetersäure nach der bekannten Vorschrift erhaltene saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis keine Zersetzung mehr stattfand, nach der Trennung vom kohlensauren Kalk der in der Auflösung befindliche zuckersaure Kalk durch neutrales essigsaures Bleioxyd zersetzt, und das niedergeschlagene schwerlösliche, zuckersaure Bleioxyd nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die wäſsrige Säure wurde, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt war, mit überschüssigem Kali einige Zeit gekocht, wobei sich die Flüssigkeit stark bräunte und eine kleine Menge einer schwarzen, pulverigen Masse absetzte (Ulminsäure?). Nach dem Filtriren wurde das freie Kali mit Essigsäure neutralisirt, und alsdann von Neuem die Zuckersäure als zuckersaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde einige Zeit mit der Flüssigkeit erwärmt, da dieser sich alsdann besser auswaschen lieſs. Das zukkersaure Bleioxyd wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene wäſsrige Säure durch Eindampfen concentrirt. — Nach mehreren wiederholt angewendeten Methoden zur Darstellung der Säure gelangte ich nach dieser Methode am schnellsten zum Ziele.

Die ziemlich concentrirte Säure wurde zur Hälfte mit Kali gesättigt, und das nach einigen Tagen gebildete krystallisirte Salz durch Kochen mit etwas Blutkohle gereinigt. Auf diese Weise wurde ein schönes blendendweiſses, krystallisirtes Salz erhalten.

0,920 Grm. des bei 100° getrockneten Kalisalzes lieferten beim Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure 0,321 Grm. schwefelsaures Kali = 0,173 Kali = 18,86 Procent.

1) Ueber die Benennung dieser Säure siehe Berzelius Lehrbuch der *Chemie*, Bd. VIII S. 25.

0,769 Grm. desselben Salzes, bei 100° getrocknet, lieferten ferner beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,817 Grm. Kohlensäure =29,38 Proc. Kohlenstoff und 0,262 Grm. Wasser =3,78 Proc. Wasserstoff [1]).

Diese Resultate stimmen mit denen von Hrn. Hefs gefundenen überein, und führen zu folgender Formel:

	Berechnet.	Gefunden.	Analyse v. Hefs.
C_{12} = 917,22	29,403	29,38	28,52
H_{18} = 112,31	3,600	3,78	3,60
O_{15} = 1500,00	48,086	47,98	49,22
KO = 589,92	18,911	18,86	18,66
3119,45	100,000	100,00	100,00.

Die rationelle Formel für das Kalisalz ist hiernach aufser allen Zweifel gesetzt; es handelt sich nur noch um die theoretische Zusammensetzung, und also um das Atomgewicht der mit dem Kali verbundenen Säure. — Das Kalisalz wird in einer stark sauren Flüssigkeit gebildet, und die Auflösung des Salzes reagirt stark sauer. Hr. Hefs nimmt daher an, dafs dieses Salz ein saures Salz sey, dafs es also 2 At. Säure enthalte und ferner 1 At. Wasser, nach welcher Ansicht die Zusammensetzung durch die Formel $2(C_6H_8O_7)+KO+H_2O$ ausgedrückt würde. Die Zusammensetzung der Säure würde hiernach $C_6H_8O_7$ seyn, und diese also eine isomere Verbindung der wasserfreien Schleimsäure bilden. Aus der Analyse eines Bleisalzes glaubt Hr. Hefs gleichfalls diese Zusammensetzung ableiten zu müssen.

Um das wahre Atomgewicht der Zuckersäure zu finden, bemühte ich mich andere Salze dieser Säure darzustellen; allein von den auflöslichen Salzen wollte, aufser

1) Verbrennungen des Kalisalzes mit Kupferoxyd gaben 28,65 Procent Kohlenstoff, da ein Theil des Kalis mit Kohlensäure verbunden bleibt, während wiederholte Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd mit der ersten Analyse stimmten.

dem oben erwähnten Kälisalze, kein einziges krystallisiren, und die zu Atomgewichtsbestimmungen zweckmäfsigen Salze, wie Silbersalze und einige andere, liefsen sich, der leichten Zersetzbarkeit wegen, nicht anwenden, so wie überhaupt die Schwierigkeit, die namentlich Hr. Erdmann bei der Untersuchung dieser Säure gefühlt hat, darin liegt, dafs die Säure sehr schwer krystallisirbare Salze bildet, während die schwer löslichen durch Wasser zersetzt werden, so dafs schwierig Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich doch endlich auf folgende Weise zum Ziele:

Eine Auflösung des reinen krystallisirten Salzes wurde mit einem ziemlichen Ueberschufs von aufgelöstem essigsaurem Bleioxyd einige Zeit gekocht und alles zu einem dicken Brei eingekocht; es entwickelte sich während des Kochens eine Menge freier Essigsäure. Der schwere, etwas körnige Niederschlag wurde nun durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen essigsauren Bleioxyd und dem gebildeten essigsauren Kali befreit. Das erhaltene Bleisalz liefs sich leicht auswaschen, und war so unauflöslich, dafs das Waschwasser kaum sichtbar von Schwefelwasserstoff gebräunt wurde.

0,770 Grm. des bei 100° getrockneten Bleisalzes lieferten beim Verbrennen 0,491 Grm. Bleioxyd und 0,095 Grm. metallisches Blei = 0,593 Bleioxyd = 77,014 Procent.

Ferner wurden beim Verbrennen desselben Bleisalzes mit Kupferoxyd erhalten von 1,028 Grm. Bleisalz 0,371 Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser, also 9,980 Proc. Kohlenstoff und 0,702 Proc. Wasserstoff.

In dem oben beschriebenen Kalisalze sind nach der Analyse 29,38 Kohlenstoff verbunden mit 18,86 Kali, also 914,220 Kohlenstoff mit 589,92 Kali oder 12 Atome Kohlenstoff mit 1 Atom Kali. In dem Bleisalze derselben Säure sind 9,98 Kohlenstoff verbunden

mit 77,014 Bleioxyd =914,22 Kohlenstoff mit 69,725 Bleioxyd oder 12 Atome Kohlenstoff mit 5 Atomen Bleioxyd. Die Analyse des Bleisalzes führt demnach zu folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 917,220	10,133	9,980
H_{10}	= 62,397	0,689	0,702
O_{11}	=1100,000	12,151	12,301
5PbO	=6972,500	77,027	77,014
	9052,117	100,000	100,000.

Das Bleisalz war völlig rein; um aber über die Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen, suchte ich das Salz mit der reinen Säure darzustellen; diese wurde nämlich mit einem Ueberschufs von aufgelöstem neutralem essigsaurem Bleioxyd auf dieselbe Weise behandelt, wie oben von dem Kalisalz angeführt ist, und so ein Bleisalz erhalten, welches genau die erwähnte Zusammensetzung hatte. 0,8175 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,629 Bleioxyd oder 76,991 Proc. Ferner wurden erhalten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 9,99 Proc. Kohlenstoff und 0,700 Proc. Wasserstoff.

Also:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	10,113	9,990
H_{10}	0,689	0,700
O_{11}	12,151	12,319
5PbO	77,027	76,991
	100,000	100,000.

Aus diesen Resultaten geht offenbar hervor, dafs, obgleich die Analysen vom Kalisalze vollkommen mit der Analyse von Hrn. Hefs übereinstimmen, das von Hrn. Hefs angenommene Atomgewicht der Zuckersäure doch nicht das richtige seyn kann. Das Kalisalz kann nämlich nicht als ein saures Salz angesehen werden, da im Bleisalz gleichfalls auf 12 At. Kohlenstoff, also auf

dieselbe Anzahl Säure-Atome, 5 At. Bleioxyd vorhanden sind.

Nach der von Hrn. Liebig aufgestellten Ansicht über die Constitution der organischen Säuren [1]) führen die vorliegenden Data zu folgenden Schlüssen: Das Kalisalz enthält 1 At. Kali; dieses hat bei seiner Vereinigung mit der Säure 1 At. Wasser in der Säure vertreten; das Bleisalz enthält 5 At. Bleioxyd, und diese haben 5 At. Wasser in der Säure vertreten. Es müssen also 5 At. Wasser in der Säure in einem solchen Zustande vorhanden seyn, dafs diese durch Metalloxyd ersetzt, vertreten werden können; sie müssen also aufserhalb dem Radical seyn. Nach dieser Ansicht stimmen die Analysen vollkommen mit der Theorie:

Zuckersaures Kali	$C_{12}H_{18}O_{15}+KO$	$=C_{12}H_{10}O_{11}+4aq+KO$
Zuckersaures Bleioxyd		$=C_{12}H_{10}O_{11}+5PbO$
Also Zuckersäure	$C_{12}H_{20}O_{16}$	$=C_{12}H_{10}O_{11}+5aq.$

Die Zuckersäure ist hiernach eine 5atomige Säure, d. h. eine Säure, die 5 At. Basis sättigt; ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_{20}O_{16}=C_{12}H_{10}O_{11}+5aq.$, und ihr Atomgewicht also 2079,617 + 562,4 = 2642,017.

Diese Resultate, zu denen meine mit aller Sorgfalt angestellten Untersuchungen geführt haben, sind wesentlich verschieden von denen der HH. Varry und Erdmann. Ich habe mich deshalb bemüht, durch eine genaue Revision der Arbeiten dieser beiden Herren, die Ursache zu diesen Differenzen ausfindig zu machen, und sehe mich jetzt in die unangenehme Nothwendigkeit versetzt, die gefundenen Irrthümer nachzuweisen und die angeführten Facta zu widerlegen.

1) *Annalen* der Pharmacie, Bd. XXVI Heft 2.

Hr. Varry führt in seiner Abhandlung [1]) an, daſs derselbe zwei Analysen von zuckersauren Salzen gemacht hat, nämlich eine Analyse von einem Bleisalze und eine von einem Zinksalze. Von diesen beiden Analysen leitet nun Herr Varry die Formel für die Säure ab, nämlich:

Säure im Bleisalz.		Säure im Zinksalz.	
C	31,35	C	33,14
H	4,08	H	3,65
O	64,57	O	63,21
	100,00		100,00.

Vergleicht man diese Zahlenverhältnisse mit einander, so findet man den Kohlenstoff um 1,79 Proc. und den Wasserstoff um 0,43 Proc. variirend, welche Differenz aber viel zu groſs ist, um die Analysen als richtig benutzen zu können, und um hieraus die Zusammensetzung der Säure abzuleiten. Daſs das Mittel von diesen Analysen der Formel $C_4 H_6 O_6$ ziemlich nahe kommt, ist also ganz zufällig.

Hr. Varry beschreibt nicht, auf welche Weise das Bleisalz, mit welchem er die Analyse vorgenommen, dargestellt worden ist, so daſs mir eine vergleichende Wiederholung der Analyse des Bleisalzes nicht möglich war. Dagegen habe ich aber das Zinksalz genau auf die von Hrn. Varry angeführte Weise dargestellt und der Analyse unterworfen. Reine Zuckersäure, und zwar die nämliche Säure, mit der das oben erwähnte 5atomige Bleisalz dargestellt war, wurde mit metallischem Zink gekocht, wobei sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung auflöste; nachdem der gröſste Theil der Säure gesättigt war, schied sich ein weiſses, schweres Pulver aus, welches durch vorsichtiges Schlämmen mit Wasser vom überschüssigen metallischen Zink getrennt wurde.

Das so erhaltene zuckersaure Zinkoxyd war unlös-

1) Diese Annalen, Bd. XXIX S. 44.

lich in Wasser, und liefs sich daher gut auswaschen; in freier Zuckersäure war es sehr leicht löslich. Alles diefs stimmt ganz genau mit dem, was Hr. Varry über die Bildung und die Eigenschaften des hydroxalsauren Zinkoxyds anführt.

Hr. Varry giebt aber für die Zusammensetzung dieses Zinksalzes an, entsprechend der Formel:

Säure	68,98	3 At. Säure	12 At. Kohlenstoff
Zinkoxyd	24,64	2 - Zinkoxyd oder	22 - Wasserstoff 20 - Sauerstoff
Wasser	6,38	2 - Wasser	2 - Zinkoxyd
	100,00.		

Mit dieser von Hrn. Varry angeführten Zusammensetzung stimmt meine Analyse von demselben Salze durchaus nicht.

0,141 Grm. zuckersaures Zinkoxyd bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen in einem flachen Porcellanschälchen 0,041 Grm. oder 29,08 Proc. Zinkoxyd. — 0,090 Grm. auf dieselbe Weise verbrannt, lieferten 0,0262 Grm. oder 29,11 Proc. Zinkoxyd.

0,241 Grm. des nämlichen Salzes bei 100° getrocknet, lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,229 Grm. Kohlensäure = 26,28 Proc. Kohlenstoff und 0,0661 Grm. Wasser = 3,06 Proc. Wasserstoff.

Es sind demnach in diesem Salz 26,28 Kohlenstoff verbunden mit 29,11 Zinkoxyd, d. i. 12 At. Kohlenstoff mit 2 At. Zinkoxyd. Die Analyse führt demnach zur Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 26,79	26,28
H_{16}	= 2,92	3,06
O_{14}	= 40,99	41,55
2ZnO	= 29,30	29,11
	100,00	100,00.

Leider giebt Hr. Varry die bei der Elementar-Ana-

lyse gefundenen Zahlen nicht an, so dafs ein möglicher Rechnungsfehler nicht nachzuweisen ist. Ferner weifs man auch nicht, ob die 2 At. Wasser, welche Hr. Varry in dem Zinksalz annimmt, wirklich als Wasser abgeschieden und bestimmt wurden, oder ob diefs eine blofse Annahme ist, um die gefundene Zusammensetzung des Salzes mit der angenommenen Zusammensetzung der Säure in Einklang zu bringen. Gesetzt auch, dafs die 2 At. Wasser, welche durch 2 At. Zinkoxyd ausgeschieden sind, bei gewöhnlicher Temperatur in der Verbindung geblieben wären, so hätte Hr. Varry dennoch 27,2 Procent Zinkoxyd finden müssen. Bekanntlich wird der Sauerstoff in den organischen Verbindungen nicht direct bestimmt; es ist daher einleuchtend, dafs bei Bestimmung der quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile einer Säure, welche nicht für sich analysirt werden kann, ein grofser Fehler, aus einer ungenauen Bestimmung der Menge der Basis in dem zu analysirenden Salze, entstehen kann.

Vergleicht man die Zusammensetzung des hier beschriebenen Zinksalzes mit der Zusammensetzung des oben angeführten Kali- und Bleisalzes, so ergiebt es sich, dafs das Zinksalz ein 2atomiges zuckersaures Zinkoxyd ist, und dafs 2 At. Zinkoxyd 2 At. Wasser in der Säure vertreten haben.

Zuckersäure	$C_{12}H_{20}O_{16}$	$=C_{12}H_{10}O_{11}+5aq.$
Kalisalz	$C_{12}H_{18}O_{15}+KO$	$=C_{12}H_{10}O_{11}+4aq.+KO$
Zinksalz	$C_{12}H_{16}O_{14}+2ZnO$	$=C_{12}H_{10}O_{11}+3aq.+2ZnO$
Bleisalz		$C_{12}H_{10}O_{11}+5PbO.$

Durch alle bis jetzt beschriebenen Versuche war ich schon zu der Ueberzeugung gekommen, dafs die von Hrn. Varry angegebene Zusammensetzung der Zuckersäure auf einem Irrthum beruhe, als ich durch die Güte des Hrn. Liebig das von Hrn. Varry selbst darge-

stellte hydroxalsaure Ammoniak erhielt, um durch eine genaue Analyse die Zusammensetzung dieses Salzes auszumitteln. Das Ammoniaksalz wurde lufttrocken analysirt.

0,332 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,386 Grm. Kohlensäure =32,14 Proc. Kohlenstoff und 0,174 Grm. Wasser =5,82 Proc. Wasserstoff. Diefs entspricht dem Verhältnifs von 12 At. Kohlenstoff zu 26 At. Wasserstoff. Die Auflösung des Ammoniaksalzes reagirt sauer; es enthält 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser. Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach also:

	Berechnet.	Gefunden.	Nach Hrn. Varry's Formel berechnet.
C_{12}	32,11	32,14	27,63
H_{26}	5,68	5,82	5,64
O_{16}	56,01	55,84	58,73
N_2	6,20	6,20	8,00
	100,00	100,00	100,00.

Wenn man bedenkt, dafs das Ammoniaksalz von Hrn. Varry's eigener Hand dargestellt, und also wirklich das von ihm beschriebene Salz war, so ist einleuchtend, dafs Hr. Varry die Zusammensetzung dieses Salzes unmöglich durch die Analyse gefunden haben kann, sondern dafs vielmehr die angegebene Zusammensetzung nach der angenommenen Zusammensetzung der Hydroxalsäure berechnet ist. Diefs ist auch der Fall mit den übrigen von Hrn. Varry beschriebenen hydroxalsauren Salzen, von denen gleichfalls keine Analysen angeführt werden, und deren Zusammensetzung von Hrn. Varry also falsch angegeben ist.

Das zuckersaure Ammoniak ist dem oben beschriebenen zuckersauren Kali analog zusammengesetzt, indem 1 At. Kali durch $N_2 H_6 + H_2 O = N_2 H_8 + O$ ersetzt ist, wie diefs bekanntlich in allen Ammoniaksalzen der *Fall ist.*

Zuckersaures Kali $C_{12}H_{18}O_{15}+KO$

Zuckersaures Ammoniak $C_{12}H_{18}O_{15}+N_2H_8+O$.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Resultate des Hrn. Erdmann [1]) mit den meinigen zu vergleichen, und die möglichen Ursachen zu den Differenzen nachzuweisen.

Hr. Erdmann leitet die Zusammensetzung der beschriebenen Säure von zwei Analysen ab, die derselbe mit zwei Bleisalzen vorgenommen hat, von denen Hr. Erdmann selbst anführt, dafs diese Salze Gemenge verschiedener Sättigungsstufen waren, von denen indessen wenigstens das eine nur wenig von der Zusammensetzung eines neutralen Salzes abwich. Die beiden Bleisalze wurden auf gleiche Weise dargestellt, nur wurde das eine bei Siedhitze gefällt. Dieses Salz ist offenbar als das mit mehr constanter Zusammensetzung zu betrachten. Bei der Analyse dieses Salzes fand Hr. Erdmann folgende Zahlen:

0,362 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,225 Grm. Rückstand mit 0,045 Blei, entsprechend 63,121 Procent Bleioxyd.

1,006 Gramm gaben ferner beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,498 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Salzes, so ist diese in 100 Theilen:

Kohlenstoff	13,69
Wasserstoff	1,26
Sauerstoff	21,95
Bleioxyd	63,12
	100,00.

Diese procentische Zusammensetzung kommt in der That der procentischen Zusammensetzung des neutralen weinsauren Bleioxyds ziemlich nahe; nur enthält das weinsaure Salz weniger Bleioxyd, nämlich 62,66 Proc.

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXI Heft 1.

Hr. Erdmann selbst führt an, mehrmals Bleisalze mit 64 Proc. Basis erhalten zu haben. Man sieht leicht, dafs diefs das 3atomige zuckersaure Bleioxyd ist, dessen procentische Zusammensetzung ziemlich nahe mit der des weinsauren Bleioxyds übereinkommt, weshalb diese Verwechslung möglich ist, wenn man von den zuckersauren Salzen nur diefs einzige Salz der Analyse unterwirft. Hätte Hr. Erdmann alle Bleisalze, die ihren Eigenschaften nach auf eine constante Verbindung schliefsen liefsen, mit Kupferoxyd verbrannt, so würde derselbe gefunden haben, dafs diese Salze für jedes At. Bleioxyd 2 At. oder 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthielten, und zwar auf dieselbe Anzahl Kohlenstoff-Atome. Nach den seitherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Salze war es unmöglich, in die zahlreichen Verbindungen der Zuckersäure Klarheit zu bringen.

Wenn ein anderer Chemiker zufällig das 4atomige Bleisalz analysirt hätte, so würde derselbe ganz sicher behauptet haben, dafs die Säure aus $C_3 H_3 O_3$ bestehe, und also Citronsäure sey, oder doch mit dieser isomer, da das 4atomige zuckersaure Bleioxyd sich zufällig durch 4 theilen läfst, wie weiter unten gezeigt werden soll. Man sieht leicht, dafs Irrthümer dieser Art unvermeidlich waren. Hr. Erdmann hat die meisten Bleisalze der Zuckersäure unter Händen gehabt. Das Bleisalz, aus welchem die Zusammensetzung der Metaweinsäure abgeleitet wurde, ist offenbar das 3atomige; aufser diesem Salze führt Hr. Erdmann als constante Verbindungen an, ein Bleisalz mit 52,65 Proc. Basis und ein anderes mit 77 Proc. Basis. Das erstere ist das 2atomige und das letztere das 5atomige. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd würde Herr Erdmann bei dem ersten Salz $C_{12} H_{16} O_{14}$ und bei dem zweiten Salz $C_{12} H_{10} O_{11}$ gefunden haben, wie ich selbst diefs bei meinen Analysen gefunden habe.

Von den zuckersauren Salzen sind nun folgende *untersucht:*

Zuckersaures Kali	$C_{12}H_{18}O_{15}+KO$
Zuckersaures Ammoniak	$C_{12}H_{18}O_{15}+N_2H_6+H_2O$
2atomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12}H_{16}O_{14}+2PbO$
2atomig. zuckers. Zinkoxyd	$C_{12}H_{16}O_{14}+2ZnO$
3atomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12}H_{14}O_{13}+3PbO$
5atomiges zuckers. Bleioxyd	$C_{12}H_{10}O_{11}+5PbO$.

Diese Zahlenverhältnisse sind der directe Ausdruck der Analysen. Da hiernach die Zuckersäure fünf Reihen von Salzen bilden kann, so ist es klar, dafs man, von der Ansicht der sauren und basischen Salze ausgehend, eine ganz verschiedene Zusammensetzung der Säure finden wird, je nachdem man ein Salz aus der einen oder der anderen Reihe untersucht; es entstehen alsdann isomere Verbindungen verschiedener Art. So ist z. B. nach dieser Ansicht im 2atomigen Salz die Säure wasserfreie Schleimsäure; im 4atomigen Salz ist die Säure Citronsäure (Berzelius); im 5atomigen Salz ist die Säure wasserfreie Citronsäure (Liebig). Diefs kann aber nur scheinbar seyn, da wir sonst in jedem Salz von derselben Säure einen ganz neuen Körper hätten. Die chemische Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche einen Körper mit bestimmten Eigenschaften bildet, der sich mit andern Körpern chemisch verbinden kann, und von diesen getrennt, mit seinen vorigen Eigenschaften wieder auftritt, diese Verbindung mufs fest und unveränderlich seyn, d. h. das Radical dieser Verbindung mufs unveränderlich seyn. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Salze der Zuckersäure ergiebt sich als unveränderliches Radical für diese Säure die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{11}$, welche mit 5 At. Wasser verbunden ist; welches Wasser aber in einem eigenthümlichen Zustande darin enthalten ist, ähnlich wie das basische Wasser in den verschiedenen Phosphorsäuren und phosphorsauren Salzen. Die 5 At. Wasser der Zuckersäure können *theilweise oder vollständig* durch Metalloxyde vertreten

werden, und so entstehen fünf Reihen von Salzen nach folgenden Formeln:

$$C_{12}H_{10}O_{11} + 5\,aq. = \text{Zuckersäure}$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 4\,aq. + 1\ \text{Metalloxyd}$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 3\,aq. + 2\,MO$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 2\,aq. + 3\,MO$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 1\,aq. + 4\,MO$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 5\,MO.$$

Das Atomgewicht der Säure bleibt unverändert, wenn es z. B. auch gelingen sollte durch Silberoxyd oder durch eine andere Basis noch 1 At. Wasser in der Säure zu vertreten, die Zusammensetzung würde dann $C_{12}H_8O_{10} + 6aq. = C_{12}H_{10}O_{11} + 5aq. = C_{12}H_{20}O_{16}$ seyn. Man sieht leicht, daſs nach dieser Theorie die verschiedenen Verbindungen der nämlichen Säure mit den Basen sich einfach an einander reihen lassen, während nach der andern Ansicht ein beständiger Streit über Isomerien stattfinden muſs.

Die scheinbare Anomalie in der Zusammensetzung der Zuckersäure als eine Säure, die 5 At. Basis sättigt, verschwindet bei Betrachtung folgender Zusammenstellung:

(Liebig)	Mekonsäure	$C_{14}H_2O_{11} + 3aq.$	oder $3MO$
(Liebig)	Citronsäure	$C_{12}H_{10}O_{11} + 3aq.$	oder $3MO$
(Dumas)	Orcin	$C_{36}H_{16}O_3 + 5aq.$	oder $5MO$
	Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{11} + 5aq.$	oder $5MO$

In den oben erwähnten Salzen der Zuckersäure bildet das Bleioxyd die Salze mit der gröſsten Menge Basis, während das Kali, das Ammoniak oder vielmehr das Ammoniumoxyd und das Zinkoxyd nur Salze mit einem Atom oder höchstens mit 2 At. fixer Basis bilden. Um dieſs zu erklären, muſs man, der Ansicht des Hrn. Liebig folgend, die Ursache in der verschiedenen Leichtigkeit suchen, mit welcher die Metalloxyde ihren Sauerstoff abgeben, so daſs das abgeschiedene Wasser eigentlich erst gebildet wird durch den Sauerstoff des Metalloxyds und den Wasserstoff der Säure. Ein Theil des Wasserstoffs der Säure muſs also auſserhalb des Radi-

cals seyn, und von der Anzahl der Atome hängt die Fähigkeit der Säure ab, sich mit einem Atom oder mit mehreren Atomen Metall zu verbinden. Die organischen Säuren bilden, nach dieser Ansicht, eine Art von Wasserstoffsäuren.

Zuckersäure $C_{12}H_{20}O_{16}$	$= C_{12}H_{10}O_{16} + H_{10}$
1atomiges zuckers. Salz	$= C_{12}H_{10}O_{16} + H_8 + 1M$
2atomiges zuckers. Salz	$= C_{12}H_{10}O_{16} + H_6 + 2M$
3atomiges zuckers. Salz	$= C_{13}H_{10}O_{16} + H_4 + 3M$
4atomiges zuckers. Salz	$= C_{12}H_{10}O_{16} + H_2 + 4M$
5atomiges zuckers. Salz	$= C_{12}H_{10}O_{16} + 5M.$

In der Zuckersäure sind offenbar von den 20 At. Wasserstoff 10 At., also die Hälfte, in einem anderen Zustande enthalten, wie die übrigen 10 At., welche dem unveränderlichen Radical angehören [1]). Bei der Vereinigung mit einem Metalloxyd tritt 1 Aequivalent Metall an die Stelle von 1 Aequivalent oder 2 At. Wasserstoff, und der Sauerstoff des Metalloxyds bildet mit diesem Wasserstoff Wasser, welches abgeschieden wird; dieses Wasser bleibt mitunter als Krystallwasser in der Verbindung, kann dann aber allemal bei höherer Temperatur ausgetrieben werden.

Ob diese Betrachtungsweise die richtige sey, wird die Zukunft entscheiden; sie erklärt wenigstens, wie mir scheint, genügend, warum das Bleioxyd, das Silberoxyd mehr Wasser auszuscheiden im Stande sind, wie die Alkalien, die doch, nach dem früheren Begriff der Neutralität, gerade die stärksten Basen seyn sollten. Die Ausscheidung des Wassers bei der Verbindung der Säure mit mehr Basis ist Factum, und diefs läfst sich namentlich bei den Salzen der Zuckersäure schön verfolgen; es

1) Wenn die Zuckersäure eine Wasserstoffsäure ist, so wäre eigentlich der Wasserstoff das Radical, und die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{16}$ der z. B. dem Chlor entsprechende Bestandtheil; die Salze wären Analoga entweder von Doppelchloriden oder von einfachen Chloriden mit dem *zusammengesetzten* Radical $nH_2 + (5 - n)M$. P.

ist also unsere Aufgabe zu erklären, auf welche Weise diefs vor sich geht.

Aus der vorhergehenden theoretischen Entwicklung geht hervor, dafs das Radical der Zuckersäure ist $C_{12}H_{10}O_{11}$ verbunden mit 5 At. Wasser, welche nur durch Basen vertreten werden können, oder nach Hrn. Liebig's Theorie der organischen Wasserstoffsäuren $C_{12}H_{10}O_{16}$, verbunden mit 10 At. Wasserstoff, die durch 5 At. Metall vertreten werden unter Abscheidung von 5 At. Wasser.

Um die Zuckersäure vollständig zu charakterisiren, bleibt mir noch übrig, die Reactionen derselben anzuführen; diese sind die nämlichen, welche Hr. Guerin Varry von der *acide oxalhydrique* angiebt. Hr. Varry scheint alle Versuche hierüber mit grofser Sorgfalt und grofser Zeitaufopferung angestellt zu haben, die Elementar-Analysen ausgenommen.

Die Auflösung der Zuckersäure, die bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte, hat einen angenehm sauren Geschmack und röthet stark Lackmus. Die Salze mit 1 At. fixer Basis sind mehr oder weniger leicht auflöslich in Wasser, die mit mehreren Atomen fixer Basis sind schwer löslich bis unlöslich in Wasser. In freien Säuren, namentlich in freier Zuckersäure sind alle löslich; bei den Salzen mit mehreren Atomen fixer Basis gehört natürlich viel mehr Säure dazu, um sie aufzulösen, da erst ein 1atomiges Salz gebildet wird, welches sich dann in der überschüssigen Säure auflöst. Mit Kali bildet die Zuckersäure ein in 4seitigen Prismen mit gerader Endfläche krystallisirendes Salz, dessen Auflösung sauer reagirt; wird eine Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silberoxye versetzt, so wird das Silberoxyd nach und nach reducirt; beim Erhitzen geschieht diefs sogleich. Mit Barytwasser und Kalkwasser bringt die Zuckersäure weifse Niederschläge hervor, die bei überschüssiger Säure wieder verschwinden; daher entsteht in

den Auflösungen von Chlorbarium und Chlorcalcium kein Niederschlag durch freie Zuckersäure. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Zuckersäure zersetzt in Kleesäure, Kohlensäure und Wasser; durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser.

Wird freie Zuckersäure mit einigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag; beim Erhitzen wird aber das Silberoxyd reducirt, und wenn vorher einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, so legt sich das metallische Silber als ein schöner Metallspiegel an das Glas und versilbert dasselbe in einigen Augenblicken vollständig. Durch diese Eigenschaft, so wie durch das Verhalten gegen Kali, Kalk, Baryt und Bleioxyd ist die Zuckersäure leicht zu erkennen, und von den übrigen organischen Säuren zu unterscheiden.

XIII. *Ueber die subjectiven Complementarfarben; von G. Th. Fechner.*

(Schlufs von S. 245.)

Zweiter Abschnitt. Ueber die Erklärung der Complementarfarben, welche nach Anschauung gegebener Farben entstehen.

Sowohl Lehot, als Plateau, als Osann sind durch ihre Versuche zu dem Schlusse geführt worden, dafs die frühere Erklärung dieser Farben, zufolge welcher das Auge durch längeres Betrachten einer Farbe minder empfänglich für deren Empfindung, durch längere Abwesenheit derselben dagegen um so empfänglicher dafür werde, unzulänglich sey. Die beiden erstgenannten Beobachter substituiren ihr die Ansicht, dafs diese Farben aus

einem entgegengesetzten Zustande entstehen, welchen die Netzhaut nach Aufhören der directen Eindrücke freiwillig annimmt. Indefs abgesehen davon, dafs man nicht recht einsieht (weder nach den Vorstellungen der Emanations-, noch der Undulationstheorie), in wiefern Complementarfarben ein Verhältnifs der Entgegensetzung zu einander haben sollen, halte ich auch nach Erfahrungsgründen die alte Ansicht bis jetzt noch für die genügendere.

Die Versuche, welche gegen dieselbe und für die neue Ansicht angeführt werden, sind folgende:

1) Wenn man, nachdem man ein rothes Feld starr angesehen, die Augen nach einem schwarzen Grunde wendet, so sieht man ein grünes Feld, dessen Farbe aber in's Schwärzliche zieht (Lehot). — Die complementare Farbe tritt nicht blofs hervor, wenn das farbige Papier auf weifsem Grunde liegt, sondern auch, wenn dieser schwarz ist, und das farbige Papier nach anhaltendem Betrachten weggezogen wird. Im letzteren Falle erscheint die complementare Farbe nicht mit der Helligkeit, wie im ersteren, jedoch immer mit einer solchen Intensität, dafs sie deutlich wahrgenommen werden kann (Osann).

Bei diesen Versuchen nun, sagt man, wo man das Auge, nach Betrachten des Farbenflecks, auf einen schwarzen Grund richtet, kommt ja gar kein weifses Licht in's Auge, an welchem die subjective Zerlegung in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil vor sich gehen könnte, mithin mufs sich (wenigstens nach Plateau und Lehot) die Complementarfarbe im Auge selbstständig entwickeln.

Hiegegen ist Folgendes zu erwiedern: Wir kennen keinen schwarzen Grund, welcher gar kein weifses Licht zurückzuwerfen vermöchte. Auf dem schwärzesten Körper können wir noch mit Leichtigkeit dessen Unebenheiten unterscheiden, zum Beweise einer ungleichförmigen *Zurück*werfung, die darauf statt hat. Man lasse ferner

auf die schwärzeste Oberfläche, die man sich verschaffen kann, im finstern Zimmer durch ein Loch des Fensterladens directes Sonnenlicht fallen, so wird der Fleck, den dieses auf der Oberfläche beleuchtet, ohne Vergleich lichter erscheinen, als die Umgebung, was nicht der Fall seyn könnte, wenn das Schwarz nicht noch eine ansehnliche Menge Licht zurückzuwerfen vermöchte.

Dafs man also wirklich befugt sey, das auf schwarzem Grunde erscheinende Nachbild aus der subjectiven Zerlegung des von ihm noch zurückgestrahlten weifsen Lichts abzuleiten, geht aus dem Umstande hervor, auf den man sein Augenmerk bisher nicht gerichtet hat, dafs bei dem angeführten Versuche das Nachbild wirklich *dunkler* als der übrige schwarze Grund erscheint, als ein *vertieftes*, mit der Complementarfarbe nüancirtes Schwarz, so dafs es also gerade so ist, als wenn das weifse Licht, was der schwarze Grund allenthalben noch in schwachem Grade zurückwirft, an der Stelle des Nachbildes, wirklich einen Antheil lichtgebender Farbenstrahlen verloren hätte. Das Umgekehrte ist der Fall, wenn die Betrachtung des objectiven Farbenflecks nicht, wie vorhin angenommen, auf schwarzem, sondern auf weifsem geschähe, bevor man das Auge von ihm auf den schwarzen Grund richtet. In diesem Falle erscheint das complementäre Nachbild *heller*, als der schwarze Grund, auf dem man es betrachtet, was sich sehr wohl nach der früheren Ansicht erklärt, wenn man berücksichtigt, dafs der weifse Grund die Empfindlichkeit für alle, der Farbenfleck blofs für gewisse Farbenstrahlen schwächen mufs.

2) Beweisender für die neuere Ansicht scheint folgende Thatsache: Man erblickt die zufälligen Farben vollkommen in der vollständigsten Dunkelheit, also auch dann, wenn keine Lichtstrahlen vorhanden sind welche, die Empfindung der complementaren Farbe bewirken könnten (Plateau).

Plateau bezieht sich hiebei auf Versuche, wo man,

nach Betrachtung einer objectiven Farbe, das Auge verschliefst oder in den vollkommen verdunkelten Raum eines finstern Zimmers richtet. In der That zeigt sich das subjective Nachbild auch hier, gewöhnlich nicht unmittelbar deutlich nach Schlufs der Augen, wo die, durch die Schliefsung selbst hervorgebrachte, Unruhe des Auges, so wie auch eine Complication mit der anfänglichen Fortdauer des objectiven Eindrucks das subjective Nachbild zu verwischen oder aufzuheben scheint, wohl aber, nachdem man das Auge einige Zeit ruhig gehalten.

Ich selbst will zu dieser Erfahrung noch eine andere fügen, die dasselbe, als Plateau's Versuch, zu beweisen scheint. Man setze in das mit einer Oeffnung des Ladens versehene finstere Zimmer eine monochromatische Lampe [1]), verdecke das Loch mit einem gelben Glase, und schaue eine Zeit lang durch dieses Loch mit fest darauf fixirten Augen nach dem Himmel. Der primäre gelbe Farbeneindruck, den die gelbe Oeffnung gewährt, ruft einen complementaren violetten hervor, welcher sich wirklich, nach Abwendung von dem Loche, auf einer weifsen Tafel, die, im finstern Zimmer stehend, blofs von dem homogen gelben Lichte erleuchtet wird, mit vollkommener Deutlichkeit darstellt, selbst auch dann, wenn man das Loch im Laden nun ganz schliefst, damit nicht das gelbe Glas (als nicht homogen gefärbt) noch etwas fremdes Licht durchlasse.

Um diese Erfahrungen in ihr richtiges Licht zu stellen, ist nöthig, zuvor einen Blick auf die subjective Seite des Sehens zu werfen.

1) Mir dient dazu ganz einfach eine Untertasse voll Baumwolle, welche durch und durch mit Kochsalz eingerieben und dann mit Weingeist angefeuchtet ist. Die der gelben Flamme noch beigemengten fremden Strahlen werden durch ein gelbes Glas absorbirt. Man erhält mit dieser Vorrichtung eine viel gröfsere Lichtmenge, als mittelst einer Dochtlampe, was bei der grofsen Schwäche dieses Lichts *oft erwünscht ist.*

Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dafs im Auge auch unabhängig von äufseren Lichteinwirkungen eine Entwicklung von Licht oder vielmehr von Lichtempfindung stattfinden kann. Jeder Schlag in's Auge, wo wir Funken sprühen sehen, die Druckfiguren Purkinje's und so viele andere Phantasmen, die wir hervorbringen können, indem wir das geschlossene Auge in gewisse abnorme Verhältnisse setzen, lehren diefs [1]). Ja bei einiger Aufmerksamkeit wird man selbst finden, dafs, wenn man die Augen schliefst, sey es auch in einem ganz finstern Zimmer, ohne übrigens das Auge in seinen natürlichen Verhältnissen zu stören, doch weder eine absolute, noch gleichförmige Dunkelheit in demselben vorhanden ist, sondern dafs die Dunkelheit sich mit formlosem Lichtstaub oder Lichtdunst gleichsam durchzogen zeigt, oder wenigstens in meinem Auge reichlich genug vorhanden ist. Purkinje drückt sich hierüber bezeichnend so aus: »es schwebe in der Dunkelheit ein Chaos von schwachem Lichte,« was sich übrigens zu mannichfachen Figuren gruppiren kann. Unstreitig kann man nicht annehmen, dafs in diesen Fällen eine objective Lichtmaterie im Auge thätig sey; sondern dieselbe organische Energie oder Kraft des Auges, welche, sonst gegen den Reiz des äufseren Licht-Agens reagirend, die Empfindung des gewöhnlichen Sehens hervorbringt oder mit dieser Empfindung selbst zusammenfällt, ist auch fähig, auf manche andere Weise *von Innen aus* angeregt zu werden, ja die Erscheinung des Licht-Chaos im geschlossenen ruhigen Auge lehrt, dafs sie in gewissem Grade beständig von selbst angeregt ist. Jede verschie-

1) Der Vermuthung Osann's (diese Ann. Bd. XXXXII S. 74), dafs diese Erscheinungen von gleichem Ursprunge seyen, als die Phosphorescenzerscheinungen durch Insolation, möchte wohl nicht leicht Jemand geneigt seyn beizupflichten. Die dagegen sprechenden Gründe scheinen mir zu sehr sich von selbst darzubieten, um eine Erörterung derselben hier nöthig zu finden.

dene Farben-Empfindung setzt nun eine verschiedene Actions- oder Reactionsweise des Auges voraus; denn wenn das Auge nur mit und durch seine Reaction das Licht empfindet, so kann diese Reaction für die verschiedenen Empfindungen nicht dieselbe seyn.

Diefs vorausgeschickt, wird sich das Verhalten des Auges hinsichtlich der Entstehung der Complementarfarben so darstellen lassen: Die Netzhaut wird an den Stellen, wo sie eine Zeit lang einen gewissen Farben-Eindruck erfahren oder eine gewisse Farben-Reaction geäufsert hat, für einige Zeit nachher unfähiger, auf das Ursächliche dieser Farben zu reagiren, dagegen desto fähiger, diejenigen Farben-Reactionen zu äufsern, hinsichtlich deren sie unthätig war, hinsichtlich deren sie ausgeruht hat, *sey übrigens das Ursächliche, was das Auge zur Farbe anregen will, in oder aufser dem Auge.* Hiedurch erklärt sich sehr wohl, in Uebereinstimmung mit der früheren Ansicht, wie das an sich zur Lichtentwicklung fähige, ja stets in einiger Lichtentwicklung begriffene Auge auch, wenn gar kein äufseres Licht mehr in dasselbe dringt, doch die Complementarfarben entwikkeln kann.

Man wird also nach dieser Ansicht den Antheil eines, im Auge selbstthätig entwickelten Lichts (oder vielmehr einer von Innen aus angeregten Lichtempfindung) an der Erscheinung der Complementarfarben gern zugeben können und zugeben müssen; nur wird man diese Lichtentwicklung nicht erst als überhaupt hervorgerufen durch den vorherigen primären Eindruck zu betrachten haben, sondern als beständig im Auge vorhanden, und nur erhöht oder vermindert, je nachdem das organische Vermögen dazu, durch vorherige Ruhe oder starke objective Nöthigung zu derselben Entwicklung, gestärkt oder erschöpft ist.

In Uebereinstimmung hiemit ist, dafs auch im *geschlossenen* Auge das complementare Nachbild eines far-

bigen Gegenstandes, den man auf schwarzem Grunde betrachtet hat, auf das Entschiedenste dunkler als der übrige Grund des Auges erscheint. Die Erscheinung verhält sich also gerade so, als wenn in diesem Falle das innere Licht sich eben so in einen empfundenen und nicht empfundenen Theil zerlegte, als bei offenem Auge das äufserliche. Während sich das Nachbild selbst verdunkelt zeigt, zeigt sich zugleich in dessen Umgebung eine Erhellung, wie sie sonst im ruhigen geschlossenen Auge nicht empfunden wird; ein Beweis, dafs der durch vorherige Betrachtung des Schwarz ausgeruhte Theil der Netzhaut wenigstens relativ an Empfindlichkeit für das innere Licht, oder, wenn man es anders ausdrücken will, an Fähigkeit, inneres Licht zu entwickeln, gewonnen hat [1]). Ich sehe in der That nicht recht ein, wie die neue Ansicht, welche die Complementarfarben durch eine blofs positive Entwicklung von Lichtempfindung nach vorausgegangener anderer Lichtempfindung erklären will, und eine Ermüdung des Auges als Erklärungsprincip nicht statuirt, bei diesem Versuche etwas anderes erwarten könnte, als gerade umgekehrt ein helles Farbenbild im dunkelbleibenden Grunde des Auges. Auch wird die neue Ansicht durch den Umstand, dafs Weifs, auf Schwarz angesehen, nicht wieder ein weifses Nachbild giebt, in Widerspruch mit sich selbst gesetzt; denn wenn auf Betrachtung eines zusammengesetzten Roth ein grünes, und auf Betrachtung eines zusammengesetzten Grün ein rothes selbstständig im Auge entwickeltes Nachbild folgt, so fordert doch wohl die Consequenz anzunehmen, dafs eine Zusammensetzung von Roth und Grün, d. i. Weifs, als Nachbild eine Zusammensetzung von Grün und Roth,

1) Wofern man ein Farbenobject auf *weifsem*, statt auf schwarzem Grunde betrachtet hat, zeigt sich im geschlossenen Auge das complementare Nachbild aus begreiflichem Grunde heller, als der übrige Grund des Auges, der nämlich jetzt für *alle* Farbenstrahlen ermüdet ist.

d. i. auch Weiſs, geben sollte, dagegen wir ein dunkles Nachbild wahrnehmen (was nach der älteren Ansicht durch eine Ermüdung des Auges für *alle* Farbenstrahlen erklärlich wird). Man kann hierauf nicht entgegnen, daſs Roth und Grün in ihrer Verbindung zu Weiſs vielleicht eine eigenthümliche hemmende Wirkung in Betreff der selbsständigen Entwicklung ihrer Nachbilder auf einander äuſsern; denn wir sehen ja sonst, daſs das Nachbild einer zusammengesetzten Farbe sich stets so verhält, wie eine Zusammensetzung der Nachbilder der einfachen Farben; was aber hat Weiſs vor anderen Farbenzusammensetzungen voraus?

Uebrigens mag es nach diesen Erörterungen wohl zugegeben werden, daſs bei den complementaren Nachbildern auch das innere Licht des Auges selbst in den Fällen, wo dieses offen bleibt, Antheil an der Erscheinung hat, indem die Fähigkeit für die Reaction gegen das innere und äuſsere Ursächliche des Lichts stets gleichzeitig wächst und abnimmt. Da indeſs das innere Licht immer beträchtlich schwächer ist, als das äuſsere, was der helle Tag gewährt, sey es auch nur von einem schwarzen Grunde, so ist unstreitig jenes bei den Complementarfarben, welche bei offnem Auge im Tageslichte entstehen, hauptsächlich in Rücksicht zu ziehen.

3) Wenn man ein rothes Object angeschaut hat und dann die Augen auf einen gelben Grund richtet, oder wenn man ein grünes Object angeschaut hat und die Augen auf einen blauen Grund richtet, wird man ersteren Falls ein schön gelblichgrünes, letzteren Falls ein schön violettes Nachbild sehen; da doch der Grund ersteren Falls kein Grün, letzteren Falls kein Roth zur Complementarfärbung liefert, die mithin im Auge sich selbstständig bilden muſs (Plateau in den *Annal. de chim. et de phys. T. LVIII p.* 352).

Alle Schwierigkeit, diesen Versuch nach der älteren Ansicht zu erklären, dürfte verschwinden, wenn man

theils berücksichtigt, dafs alle Farben, die wir anwenden, aufser ihrem eigenthümlichen Farbenlichte auch noch mehr oder weniger weifses Licht beigemengt enthalten, theils auf das im Auge beständig vorhandene innere Licht Rücksicht nimmt. Die Complementarfarbe des Farbenflecks, welche hieraus entsteht, mischt sich mit der eigenthümlichen Farbe des Grundes.

4) Man betrachte ein rothes Feld und ein grünes Feld, die neben einander auf schwarzem Grunde liegen, etwa 1 Minute lang so, dafs man abwechselnd etwa 1 Secunde die (mit einem schwarzen Punkt bezeichnet) Mitte des einen, dann des anderen Feldes betrachtet. Schliefst man die Augen, so erscheint das Nachbild, was aus der Superposition beider einzelner Nachbilder hervorgeht [1]), schwarz (Plateau, *Annal. de chim. et de phys. T. LVIII p.* 386).

Aus diesem Versuche zieht Plateau den Schlufs, dafs zwei subjective Farben, die zu einander complementar sind, Schwarz geben, was ihm ein Beweis ist, dafs sie wirklich eine entgegengesetzte Natur als die objectiven Farben haben, die, wenn sie complementar sind, zusammen Weifs geben.

Es leuchtet inzwischen ein, dafs dieser Versuch im Grunde nur eine andere Form dessen ist, wo man gleich eine *Zusammensetzung* aus beiden Complementarfarben, nämlich Weifs betrachtet hat, und ein dunkles Nachbild erhält, was sich nach der alten Ansicht von selbst versteht. Direct geht die Falschheit von Plateau's Folgerung daraus hervor, dafs, wenn man die Farbenfelder abwechselnd, auf Plateau's Weise, auf *weifsem*, statt auf *schwarzem* Grunde betrachtet hat, dann das Bild,

1) Neben diesem (mittleren) Nachbilde finden sich noch zwei andere mit den Complementarfarben der Felder gefärbte, die daher rühren, dafs, während ein Feld fixirt wird und sein Bild nun den Axenpunkt der Netzhaut giebt, das andere Feld zugleich auf einen Seitentheil der Netzhaut sein Bild wirft.

was aus der Superposition beider Nachbilder hervorgeht, *heller* als der übrige Grund des Auges ist, was wiederum nur eine directe Folgerung der alten Ansicht ist.

5) Man betrachte hinreichend lange ein kleines Stück rothen Papiers auf einem schwarzen Grunde, und richte dann die Augen auf ein grofses Stück desselben rothen Papiers, so wird der Raum, den das Bild des kleinen Papiers einnimmt, schwärzlich, ohne Beimischung von Roth, erscheinen (Plateau).

Schon Prof. Osann (diese Annalen, Bd. XXXVII S. 292) hat sich gegen den nicht minder sonderbaren Schlufs ausgesprochen, den Plateau aus diesem an sich ganz richtigen Versuche zieht, dafs nämlich die subjectiven farbigen Eindrücke die objectiven complementaren Eindrücke zerstören, und hat die richtige Erklärung des Versuchs gegeben. Den Ungrund jenes Schlusses zeigt übrigens wiederum die Abänderung des Versuchs, wo man das Stück farbigen Papiers auf *weifsem*, statt auf schwarzem Grunde betrachtet, bevor man das Auge auf den gleichfarbigen Grund richtet. Der subjective Fleck erscheint jetzt *weifslich*, statt schwärzlich.

6) Wenn man ein rothes Feld fixirt hat, und den Blick hinauf gegen einen weifsen Grund wendet, so sieht man ein graues Feld, welches aber kleiner, eben so grofs oder gröfser, als das rothe Feld erscheint, je nachdem das weifse Papier, welches man ansieht, dem Auge näher, in gleichem oder gröfserem Abstande von demselben ist, als das rothe Feld. — Man lege nun ein rothes rundes Feld auf einen weifsen Grund, und, nachdem man es lange mit einem einzigen Auge fixirt hat, nähere man dieses Auge der rothen Scheibe, so wird man auf der letzteren eine zweite (kleinere) rothe Scheibe von weit wenig dunkler Färbung sehen, und diese zweite Scheibe wird um so kleiner werden, je mehr sich das Auge der ersten nähert. Wenn man, statt das Auge *der rothen* Scheibe zu nähern, dasselbe entfernt, so sieht

man jene Scheibe von einem grünen Rande umgeben (Lehot).

Zuvörderst Einiges zur Erörterung des Versuchs selbst, der interessant genug, und, wie es scheint, noch wenig bekannt ist. Unstreitig ist die Verkleinerung oder Vergröfserung, welche das subjective Nachbild durch Näherung oder Entfernung des Grundes, auf dem man es betrachtet, vom Auge, oder des Auges vom Grunde erfährt, nur scheinbar; es selbst bleibt gleich grofs: aber es deckt im ersten Falle einen verhältnifsmäfsig kleineren, im zweiten einen verhältnifsmäfsig gröfseren Theil vom Bilde des Grundes. Das Bild des Grundes ist es, was je nach der Näherung oder Entfernung vom Auge einen gröfseren oder kleineren Theil der Netzhaut einnimmt. Vermöge der Täuschung unseres Urtheils aber, die uns den Grund in verschiedenen Entfernungen gleich grofs erscheinen läfst, beziehen wir nun die Gröfsenänderung auf das, eigentlich unverändert bleibende Nachbild.

Lehot glaubt nun, dafs, wenn bei Näherung der rothen Scheibe an das fixirende Auge die kleinere subjective Scheibe auf derselben heller oder weifslicher erscheine als der objective Rand, diefs nur daher rühren könne, dafs sich eine selbstständig im Auge entwickelte Complementarfarbe zur objectiven Farbe hinzufüge und zu Weifs damit zusammensetze; dagegen nach der früheren Ansicht die Farbe der kleineren subjectiven Scheibe vielmehr dunkler erscheinen müfste, als der objective Rand.

Nun wird sich aber jeder leicht überzeugen können, dafs sie wirklich so erscheint, wenn man den Versuch mit der rothen Scheibe auf schwarzem, statt auf weifsem Grunde vornimmt; und man sieht bei näherer Betrachtung leicht ein, wie nach der alten Ansicht beide Fälle leicht erklärlich sind, der erste dadurch, dafs das Auge in der Umgebung des Nachbilds durch das Weifs für

alle Farbenstrahlen, im Nachbilde selbst blofs für gewisse Farbenstrahlen ermüdet ist; während es im zweiten Falle in der Umgebung des Nachbilds für alle Farbenstrahlen ausgeruht hat, im Nachbilde selbst doch für gewisse erschöpft ist.

Beiläufig will ich hier noch folgenden interessanten Umstandes gedenken. Schaut man eine Lichtflamme oder irgend ein farbiges Object, was ein Nachbild zu liefern im Stande ist, aus einer gröfseren Entfernung als der deutlichsten Sehweite an, so wird das Nachbild im geschlossenen Auge dann kleiner zu seyn scheinen, als das Object; gröfser dagegen, wenn man dieses aus kleinerer Entfernung, als der deutlichsten Sehweite, anschaute. Das geschlossene Auge beurtheilt also die Gröfsenveränderungen, welche das Nachbild je nach der Entfernung des Objects erfährt, richtiger, als das offene Auge die Veränderungen in der scheinbaren Gröfse des Objects selbst. Denn die Objecte scheinen uns, vermöge einer uns zur Gewohnheit gewordenen Association des Urtheils mit der Empfindung, bei verschiedenen, nur nicht gar zu grofsen, Abständen betrachtet, immer dieselbe Gröfse zu behalten; obwohl natürlich ihr Bild im Auge hiebei einen verschiedenen Raum einnimmt. Im geschlossenen Auge vermissen wir die Umstände, welche unser Urtheil hiebei leiten, und es bleibt blofs die Empfindung des Raums übrig, den das Bild auf der Netzhaut einnimmt; wobei ein unwillkührlicher Vergleich seiner Gröfse mit der Gröfse stattfindet, welche das Bild bei Betrachtung des Objects aus der deutlichsten Sehweite erlangt.

7) Plateau glaubt aus seinen Versuchen den Schlufs ziehen zu können, dafs nach objectiver Betrachtung einer Farbe ein oscillatorischer Zustand der Netzhaut eintrete, indem die ursprüngliche Empfindung erst eine Weile fortbestehe, dann von selbst in die complementare übergehe, welche er angeführtermafsen einem entgegengesetzten Zustande der Netzhaut beimifst; diese

complementare Empfindung aber nicht durch ein continuirliches Schwächerwerden, sondern mit Abwechslungen der Schwächung und Wiederbelebung verschwinde, ja unter Umständen die Oscillation selbst bis zum Wiedereintritt des ursprünglichen directen Eindrucks gehe.

Diese Ansicht will ich vor jetzt im Ganzen noch unwiderlegt lassen, in sofern die hauptsächlichsten Thatsachen, welche zu einer ganz anderen Ansicht führen, erst in der Fortsetzung dieser Versuche enthalten seyn werden. Inzwischen will ich doch Folgendes bemerken:

Was zuvörderst den, allerdings richtigen, von Plateau geltend gemachten, Umstand anlangt, dafs das complementare Nachbild einer Farbe, oder auch eines schwarzen oder weifsen Flecks, während seiner Dauer im Auge, leicht mehrmals abwechselnd verschwinde und wieder hervortrete, so rührt er von einem, dem Wesen der Erscheinung ganz fremden, Nebenumstande her, auf den man bisher sein Augenmerk nicht gerichtet hat. Jede Bewegung des Auges oder der Augenlieder disponirt das Nachbild zum Verschwinden; ja selbst eine Bewegung des übrigen Körpers, überhaupt also Alles, wie es scheint, was die Gleichförmigkeit des Gefäfs- und Nerven-Einflusses auf das Auge stört. Man kann jedes nicht zu intensive Nachbild weifser oder schwarzer Objecte momentan zum Verschwinden bringen oder beträchtlich abschwächen, wenn man einen einzigen Schlag mit den Augenliedern über die Augen weg giebt, oder die Augen momentan rasch seitwärts wendet, sey es mit oder ohne Kopfbewegung, oder lebhaft mit dem Kopfe nickt, übrigens sofort nach jeder dieser Bewegungen genau wieder die frühere Stelle fixirt. Ja selbst, wenn man, bei möglichst unverrückt gehaltenem Auge einen lebhaften Stofs mit den Armen oder einem Fufse nach abwärts oder seitwärts in die Luft thut, verschwindet oder schwächt sich im Augenblicke des Stofses das Nachbild, belebt sich aber dann in kurzer Zeit wieder bei fixirt gehalte-

nem Auge. Selbst auch sanfte Bewegungen des Auges, die oft unwillkührlich und unbewufst eintreten, und nur an der Bewegung des Nachbilds über das Gesichtsfeld erkannt werden, führen schon eine derartige Disposition zum Verschwinden des Nachbilds herbei.

Diese Disposition zum Verschwinden des Nachbilds durch körperliche Bewegungen zeigt sich am stärksten bei den hellen oder dunkeln (fälschlich von Andern weifs oder schwarz genannten, da sie vielmehr entschieden farbig sind) Nachbildern, die, nach Betrachtung von Schwarz auf Weifs, oder von Weifs auf Schwarz, in verbreitetem Tageslichte entstehen, weniger (wie es mir wenigstens immer geschienen hat) bei denen, die nach Betrachtung farbiger Objecte entstehen, obgleich auch bei diesen der Einflufs davon wahrnehmbar ist.

Je mehr es mir nun gelang, das Auge bei Betrachtung eines Nachbildes in vollkommener Ruhe und gleichförmiger Spannung zu erhalten, desto mehr habe ich die Erscheinung des abwechselnden Verschwindens und Wiederhervortretens der Nachbilder sich mindern sehen. Allerdings stelle ich nicht in Abrede, dafs ich bei den Nachbildern, welche nach Betrachtung von Schwarz auf Weifs, oder von Weifs auf Schwarz entstehen, auch bei ganz ruhig gehaltenem Auge ein sichtliches Verschwinden und Wiederhervortreten des Bildes an derselben Stelle des Grundes öfters wahrgenommen habe: wer aber kann dafür stehen, dafs nicht eine stärkere, zum Auge strömende, Blutwelle die Erscheinung momentan zerstört habe? Ueberdiefs reicht, wenn das Auge erst eine gewisse Zeit in Spannung durch Fixiren derselben Stelle erhalten ist, dann auch öfters die *kleinste*, fast unmerkliche, Bewegung des Augenliedes, ein unmerkliches Winken damit, schon hin, das Nachbild momentan zu zerstören, und solcher kleinen unwillkührlichen Veränderungen im oder am Auge glaubt man sich in der That *bei den Fällen* des unbeabsichtigten Verschwindens ge-

wöhnlich bewufst zu werden, obwohl ich hier die Möglichkeit einer Selbsttäuschung nicht läugne.

Auch die in einer Fortsetzung dieser Untersuchungen näher von mir zu beschreibenden und zu erörternden sogenannten Blendungsbilder, welche man, nachdem man eine Lichtflamme oder einen andern sehr hellen Gegenstand auf dunklem Grunde betrachtet hat, bei geschlossenem Auge wahrnimmt, und die hauptsächlich von der Fortdauer des Gesichtseindrucks abhängen, sieht man öfters freiwillig verschwinden; aber nie habe ich dieses Verschwinden beobachtet, als wenn sich das Blendungsbild zuvor über das dunkle Gesichtsfeld hinweg bewegte (gleichsam aus demselben heraus bewegte), was eine Bewegung des Auges selbst voraussetzt; und es ist bemerkenswerth, dafs, wenn man anfängt, sich mit diesen Versuchen zu beschäftigen, es schwer hält, sich dieser Bewegung zu erwehren; ganz unfreiwillig dreht sich das Auge und entschwindet das Blendungsbild, gleichsam als wenn es sich unter die Augenbraunbogen verkröche, tritt aber bei neuer Fixation des Auges wieder hervor. Für die Beobachtung der verschiedenen Phasen der Erscheinung ist dieser Umstand sehr störend. Bei Fortsetzung dieser Versuche hat sich indefs dieser Uebelstand bei mir von selbst, oder vielleicht in Folge wiederholter kräftiger Bemühung, das Auge fixirt zu erhalten, völlig verloren; das Blendungsbild bleibt jetzt unverrückt im Auge stehen, und seitdem diefs der Fall ist, habe ich bei meinen fast zahllosen Versuchen damit nie mehr ein Verschwinden desselben (aufser dem endlichen) wahrgenommen.

Uebrigens liegt in diesem Umstande, dafs die sanften *unwillkührlichen* Drehungen des Auges ein Verschwinden der Blendungsbilder nach sich ziehen, etwas schwer Erklärliches; denn durch gewaltsame *willkührliche* Bewegungen des Auges oder Körpers habe ich Blendungsbilder keinesweges so zum Verschwinden zu bringen (ja

kaum zu schwächen) vermocht, als die schwächeren Nachbilder, die man, nach Betrachtung von weifsen oder schwarzen Objecten auf respective schwarzem oder weifsem Grunde, in verbreitetem Tageslichte bei offenem Auge sieht.

Ich will bei dieser Gelegenheit gleich noch eines anderen Umstandes gedenken, der auf die Intensität der Nachbilder oder respective Blendungsbilder von wesentlichem Einflufs seyn kann. Man schaue beispielsweise ein Fensterkreuz gegen den hellen Himmelsgrund an. Nach dem Schlufs der Augen wird man vermöge der Dauer des Gesichtseindrucks das dunkle Kreuz mit hellen Scheiben noch eine kurze Zeit erblicken; bald aber wird es in ein helles Kreuz mit dunkeln Scheiben übergehen. Wenn dieses nun schon anfängt in Undeutlichkeit überzugehen (oder auch schon früher), kneipe man momentan die Augenlieder lebhaft zusammen, und lasse sie dann wieder schnell nach, oder öffne auch wohl die Augen momentan ein klein wenig. Im Augenblick des Zusammenkneipens wird sich die Erscheinung vollends verdunkeln, im Augenblick des Nachlassens aber das helle Fensterkreuz mit erneutem Glanze aufblitzen; und wiederholt man das abwechselnde Zusammenkneipen und Wiedernachlassen mehrmals in kurzen Zwischenräumen hinter einander, so kann das Kreuz fast blendend hell werden. Man kann auch durch diefs Mittel in solchen Fällen, wo das Nachbild des Fensterkreuzes gleich anfangs nicht deutlich sich zeigen will (wie bei wenig erregtem oder wenig reizbarem Auge öfters der Fall) dasselbe zum Vorschein bringen. Bei einiger Aufmerksamkeit wird man übrigens bemerken, dafs während des Zusammenkneipens das Nachbild sich zwar verdunkelt, aber nicht verschwindet, und dafs hiebei jedesmal das Kreuz dunkel, die Scheiben hell erscheinen, während beim Nachlafs der Augenlieder das umgekehrte Verhältnifs stattfindet. Im Allgemeinen ist das Helle bei diesen Versu*chen nicht* rein weifs, das Dunkle nicht rein schwarz,

son-

sondern farbig, wie überhaupt die Nachbilder weifser und schwarzer Objecte einen (bei Blendungsbildern schon längst bekannten) Farbenwandel zeigen, der, wie ich in der Fortsetzung dieser Untersuchungen zu zeigen suchen werde, von dem ungleichen Verhalten der verschiedenen Farbenstrahlen bei dem Phänomen der Nachbilder herrührt.

Im Zusammenhange mit Vorstehendem steht unstreitig auch folgende Erfahrung: Wenn ich direct oder durch ein Farbenglas in die Sonne gesehen hatte, und das dadurch entstandene Blendungsbild schon längst im ruhig gehaltenen Auge verschwunden war, so trat doch lange nachher noch jedesmal im Moment, wo ich die Augen schlofs, oder wo ich sie öffnete, ein allerdings nur unscheinbares Nachbild wieder hervor. Spuren dieser Erscheinung habe ich noch Tage lang, nachdem ich in die Sonne gesehen, wahrgenommen.

In allen diesen Fällen ist es jedoch nicht die Bewegung des Auges oder der Augenlieder an sich, wovon der Eintritt oder die Veränderung der Erscheinung abhängt, sondern der veränderte Lichteinflufs [1]). Den Beweis hievon erhält man dadurch, dafs, wenn man sich nach Anschauung des Fensterkreuzes sofort in ein finsteres Zimmer begiebt, dann das Zusammenkneipen und Nachlassen der Augenlieder seinen Einflufs auf das Nachbild ganz verliert. Ferner, wenn man (nach zuvoriger Betrachtung des Fensterkreuzes im hellen Zimmer) im finstern Zimmer die Augen offen gegen die Wand gerichtet hält, und nun durch abwechselnde Oeffnung und Verschliefsung eines Lochs im Fensterladen abwechselnd Licht zuläfst und wieder abhält, so wird sich bei völlig ruhigem Auge der angegebene Wechsel in der Erscheinung des Nachbildes ebenfalls zeigen. Dieser Versuch

1) Selbst durch die geschlossenen Augenlieder nämlich scheint noch ein nicht unbeträchtlicher Antheil Licht hindurch, der sich durch Zusammenkneipen derselben mindert.

ist sehr frappant, man kann solchergestalt das Fensterkreuz auf der Wand mit fast gleicher Lebhaftigkeit, als in der Wirklichkeit, zur Erscheinung bringen. Auch im hellen Zimmer kann man das lebhafte Aufblitzen der Erscheinung dadurch hervorbringen, dafs man, wenn man anfangs die Augen mit den Händen verdeckt hatte, diese nun wegzieht, so dafs das Licht durch die geschlossenen, wenn auch ruhig gehaltenen, Augenlieder durchscheint; doch ist das Zusammenkneipen und Nachlassen der Augenlieder bei meinem Auge viel wirksamer. Diese Versuche werden in der künftigen Fortsetzung dieser Abhandlung noch in anderer Beziehung Interesse gewinnen.

Den höchst interessanten Versuch, den Plateau in diesen Annalen (Bd. XXXII S. 550) zur Bestätigung seiner Ansicht eines oscillatorischen Zustandes der Netzhaut bei Erscheinung der Nachbilder anführt, und den Hr. Prof. Osann nicht zu reproduciren vermocht hat (Bd. XXXVII S. 293), ist mir ohne Schwierigkeit und wiederholt gelungen. Man wird aber aus dem künftigen Verfolg dieser Untersuchungen sehen, dafs er noch andere Erklärungen zuläfst.

Dritter Abschnitt. Ueber die Abänderungen des subjectiven Nachbildes nach Verschiedenheit des Grundes, auf dem das Object betrachtet wird.

Das Vorige hat gezeigt, dafs eine unterlassene Berücksichtigung der Verschiedenheit, welche die Beschaffenheit des Grundes in die Erscheinung des Nachbildes bringt, mehrfache Fehlschlüsse veranlafst hat. Es hat mir daher nicht überflüssig geschienen, zur Begründung einer sicheren Induction, das Thatsächliche in diesem Bezuge durch eine hinreichende Abänderung der Versuche festzustellen.

Als Objecte dienten kleine Flächen farbigen Papiers (beispielsweise grünes) in der Gröfse von $\frac{1}{2}$ bis 1 Quadratzoll, quadratisch, rechteckig oder rund, was das Wesentliche der Erscheinung nicht abändert. Als Grund diente ein Bogen weifses, schwarzes oder farbiges Papier. Alle Beobachtungen wurden in verbreitetem Tageslichte angestellt. Um beim Uebergange vom primären Eindruck zum Nachbilde das Auge unverrückt zu erhalten (was übrigens bei dieser Klasse der subjectiven Erscheinungen unwesentlich ist) wurde das an einem Faden befestigte Object vom Grunde schnell weggezogen, wenn die Betrachtung des Nachbildes gegen denselben Grund geschehen sollte, auf welchem das Object betrachtet worden war, oder im Gegenfalle ein anderer Grund über das Object hingeschoben.

Die hier dargestellten Erscheinungen sind übrigens nicht so beschrieben, wie sie sich unmittelbar nach Beseitigung des Objects darstellen, sondern wie sie sich definitiv verhalten, wenn der complementare Eindruck ein entschiedenes Uebergewicht über den primären erhalten hat. In der That, wegen der anfänglichen Complication mit der Fortdauer des primären Eindrucks (die ich mich statt der von Plateau behaupteten *Succession* beider anzunehmen bewogen finde) erscheint das complementare Nachbild nicht sofort nach Beseitigung des Objects auf dem Maximum der Intensität, sondern erst einige Zeit nachher, um so später, je intensiver beleuchtet die objective Farbe war. Deshalb ist auch, wenn man einen Fleck auf schwarzem Grunde betrachtet hat, das Nachbild (auf demselben Grunde betrachtet) erst eine kurze Zeit noch heller als der Grund, und wird erst allmälig dunkler. Dasselbe lehrt der schon vorhin erwähnte bekannte Versuch, wo man nach Fixiren des Fensterkreuzes das Auge schliefst. Im ersten Momente sieht man noch die hellen Scheiben mit dunkelm Kreuz;

aber sie gehen bald in dunkle Scheiben mit hellem Kreuz über.

Uebergangen sind ferner in der nachfolgenden Zusammenstellung die, unbegreiflicherweise bis jetzt unbeachtet gebliebenen deutlich farbigen Nachbilder, welche man durch Betrachtung weifser Objecte auf schwarzem Grunde oder umgekehrt erhält, von welchen ich, im Zusammenhange mit anderen Punkten, künftig handeln werde.

I. Grünes Object, betrachtet auf weifsem Grunde.

1) Nachbild auf *weifsem* Grunde: roth, *heller* als der Grund; dieser mit einem deutlichen grünen Scheine überzogen. Je dunkler das Farbenobject, um so heller, aber auch weifslicher, weniger farbig das Nachbild.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: Roth, *heller* als der Grund, doch viel dunkler, als wenn, wie unter No. 1, das Nachbild auf weifsem Grunde betrachtet wird, wovon man sich gut überzeugen kann, wenn man das Nachbild halb auf Schwarz, halb auf Weifs fallen läfst. Je dunkler das grüne Object, um so heller und weifslicher das rothe Nachbild. Ein nicht sehr deutlicher grüner Schein überzieht den schwarzen Grund um das Nachbild.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: weifslich, heller als der Grund; dieser von erhöhtem Grün.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: roth, lebhafter und heller als der Grund; aber keineswegs weifslich, wie unter No. 3, wo die Färbung mehr verschwindet, dagegen sie bei No. 4 einen intensiveren Eindruck macht.

II. Grünes Object, betrachtet auf schwarzem Grunde.

1) Nachbild auf *weifsem* Grunde: roth, dunkler als der Grund, um so dunkler, je heller das Object war. Der Grund um das Nachbild deutlich grün überlaufen.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: ein *vertieftes* Schwarz mit rother Nüance, je heller das Object.

Der minder dunkle Grund undeutlich mit Grün überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: schwärzlich; der grüne Grund sehr licht und hell.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: tiefes reines Roth, dunkler als der Grund, welcher weifslich überlaufen erscheint.

III. Weifses Object, auf grünem Grunde betrachtet.

1) Nachbild auf *weifsem* Grunde: Schwärzlichgrün, dunkler als der lebhaft roth erscheinende Grund. Dieser Versuch ist wegen der starken subjectiven Färbung der ganzen Ausdehnung des Grundes sehr frappant. Wenn ich ein kleines weifses Papierfragment in die Mitte eines ganzen grünen Papierbogens lege, und das Nachbild dann auf die Mitte eines gleich grofsen weifsen Papierbogens fallen lasse, so erscheint der ganze weifse Bogen um das Nachbild lebhaft roth, und zwar über die ganze Fläche gleichmäfsig roth, abgesehen von einem helleren Schimmer in der nächsten Umgebung des Nachbildes, der um so deutlicher ist, je dunkler die objective Farbe war. Uebrigens findet diese Gleichförmigkeit in der ganzen Ausdehnung des Grundes auch in den Fällen statt, wo, wie unter I. und II., derselbe sich blofs mit einem weniger deutlichen Farbenschein überzieht.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: grün, dunkler als der Grund, welcher mit deutlichem Roth überlaufen erscheint.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: sehr reines grün, dunkler als der Grund, welcher weifslich überlaufen erscheint.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: schwärzlich, oder, wenn das Roth durch viel beigemischtes Weifs sehr hell ist, schwärzlichgrün, dunkler als der Grund; der ganze Grund von sehr lebhaftem reinen Roth. Man kann sich,

wie es scheint, auf diesem Wege den Eindruck einer Farbe ohne beigemischtes Weiſs verschaffen.

IV. Schwarzes Object, auf grünem Grunde betrachtet.

1) Nachbild auf *weiſsem* Grunde: blendendes Weiſslichgrün, heller als der Grund. Dieser ist stark roth gefärbt, was ebenfalls einen sehr frappanten Eindruck gewährt.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: ein im Verhältniſs zum Grunde sehr helles Weiſslichgrün; der Grund stark roth überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: ein sehr lichtes weiſsliches Grün, heller als der, schwärzlich überlaufene, Grund.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: weiſslich, heller als der Grund, welcher von sehr reinem Roth erscheint.

V. Grünes Object auf rothem Grund betrachtet.

1) Nachbild auf *weiſsem* Grunde: roth, der Grund stark grün.

2) Nachbild auf *schwarzem* Grunde: roth, der Grund grün überlaufen.

3) Nachbild auf *grünem* Grunde: schwärzlich oder weiſslich, je nachdem das objective Grün heller oder dunkler als der objective rothe Grund war; jedenfalls mit einer Nüance in's Rothe, der Grund sehr reines Grün.

4) Nachbild auf *rothem* Grunde: reines Roth, heller oder dunkler als der Grund, welcher graulich oder weiſslich überlaufen erscheint, je nachdem das objective Grün dunkler oder heller als der Grund war, auf dem es betrachtet wurde. Auch dieser Versuch ist sehr geeignet, sich den Eindruck reiner Farben zu verschaffen.

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor:

1) Daſs allgemein das subjective Nachbild heller *oder dunkler* erscheint, als der Grund, auf dem man es

betrachtet, je nachdem das Object respective dunkler ist, als der Grund, auf dem man dasselbe anschaut.

2) Dafs um das Nachbild sich jederzeit die Complementarfarbe des Nachbildes, also die ursprünglich angeschaute, entwickelt; ein Umstand, den ich mich nicht erinnere, bemerkt gefunden zu haben, obwohl er (mindestens für mein Auge) schon bei geringer Aufmerksamkeit sehr deutlich und durchaus constant in die Wahrnehmung fällt. Es beruht auch auf diesem Umstande der Erfolg von III. und IV.

Nach diesen Regeln läfst sich immer leicht voraussehen, wie sich auch in Fällen, welche unter der vorigen Zusammenstellung nicht inbegriffen sind, die Erscheinung darstellen wird. Betrachten wir z. B. ein grünes oder rothes Object auf Weifs, so wird das Nachbild, auf Blau angesehen, respective rothblau oder weifslich (durch Zusammensetzung der Farbe des Nachbilds mit der Farbe des Grundes) und der blaue Grund respectiv grünlich oder röthlich nüancirt erscheinen. Diese complementare Nüancirung des Grundes um das Nachbild ist auch in diesen Fällen, wo man das Nachbild einer Farbe auf einem nicht complementar gefärbten Grunde anschaut, oft sehr deutlich und unverkennbar; kann indefs auch unmerklich werden, wenn der Grund sich ohnehin der betreffenden Nüance nähert. So habe ich sie z. B. nicht wahrzunehmen vermocht, wenn ich ein grünes Object auf Schwarz betrachtete und dann das Nachbild auf Blau oder Gelb anschaute.

XIV. *Ueber die Natur der Flamme;* *von H. Heſs.*

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie; vom Verf. übersandt.)

Ein in England sehr geachtetes Lehrbuch der Chemie theilte die Körper in brennbare und verbrennende. Hr. Kemp [1]) hat einige sehr interessante Versuche gemacht, um zu beweisen, daſs diese Eintheilung zu dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse nicht mehr passe, indem, da die Verbrennung aus der gegenseitigen Action beider Körper entspringe, jeder von ihnen mit Recht als Verbrenner des andern betrachtet werden könne. Hr. K. lieſs Sauerstoff in Wasserstoffgas verbrennen, und machte mehre andere analoge Versuche [2]).

Ich habe mehre dieser Versuche wiederholt, und, wie zu erwarten stand, mit vollem Erfolg. Doch habe ich dabei eine sehr interessante Eigenthümlichkeit beobachtet, nämlich, daſs der Sauerstoff beim Verbrennen im Wasserstoff eine *grüne* Flamme giebt. Diese Farbe ist nicht zufällig; ich habe mich davon überzeugt, indem ich Wasserstoff und Sauerstoff im Zustand der Reinheit und auſserdem nur Apparate von Glas und Platin anwandte. Die grüne Farbe des im Wasserstoffgas brennenden Sauerstoffs zeigte sich unveränderlich.

In Kohlenwasserstoff verbrannt, giebt der Sauerstoff dagegen eine *gelbe* Flamme.

Da der Wasserstoff im Sauerstoff verbrannt eine bleiche und etwas gelbliche Flamme giebt, so sieht man, daſs die Flamme unter andern *von der Natur der Atmosphäre, in welcher die Verbrennung stattfindet*, ab-

1) Journ. f. pract. Chemie, Th. III S. 44.

2) *Berzelius's* Jahresbericht, XV, p. 77

hängt. Auch nimmt die Flamme nach der Natur der sie unterhaltenden Atmosphäre eine verschiedenartige Ausdehnung an. Sie ist gröfser im reinen Wasserstoffgase als im Kohlenwasserstoffgase, was natürlich davon abhängt, dafs, zur Verbrennung eines gleichen Volums Sauerstoffgas, vom Wasserstoffgase ein gröfseres Volum als vom Kohlenwasserstoffgase erforderlich ist.

Läfst man Sauerstoff in eine Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff durch eine sehr enge Oeffnung, aber mit verhältnifsmäfsig gröfserer Geschwindigkeit strömen, so hört die Verbrennung auf eine ganz analoge Weise auf, wie man bei einer Gasflamme sehen kann, wenn man das Ausströmen des Gaslichts bis zu einem gewissen Punkt beschleunigt.

XV. *Ueber die chemischen Zersetzungen mittelst einfacher hydro-elektrischen Apparate; von Hrn.* **Becquerel.**

(*Compt. rend. T. VI p.* 125.)

Im December 1835 beschrieb ich einen hydro-elektrischen Apparat, mit Hülfe dessen man ähnliche Zersetzungen wie mit der Volta'schen Säule bewirken kann [1]). Seitdem ist dieser Apparat der Gegenstand der Untersuchung mehrer Physiker gewesen. Einige haben die von mir angegebenen Thatsachen geläugnet, Andere bestätigt [2]). Vor Kurzem habe ich Gelegenheit gehabt, die Wirkungsweise dieses Apparates näher zu untersuchen, und dabei einige für die elektro-chemische Theorie nicht uninteressante Resultate zu erhalten.

1) Ann. Bd. XXXVII S. 429.

2) Ann. Bd. XXXIX S. 129. Bd. XXXX S. 67. Bd. XXXXII S. 76 und 91.

Es ist gegenwärtig wohl erwiesen, dafs die in chemischen Verbindungen mit den Atomen verknüpfte Elektricitätsmenge proportional ist den Verwandtschaften, durch welche diese Atome zusammengehalten werden. Nach diesem Satz wird desto mehr Elektricität bei dem Verbinden entwickelt, und zur Zersetzung dieser Verbindung ein desto stärkerer elektrischer Strom erfordert, als die Verwandtschaften kräftiger sind. Auch hat man gefunden, dafs, wenn eine Lösung der Wirkung eines Stromes ausgesetzt wird, die von ihr in einer gegebenen Zeit zersetzte Menge proportional ist der in dieser Zeit hindurchgegangenen Elektricitätsmenge.

Andererseits sind wir geneigt, wie Hr. De la Rive, anzunehmen, dafs die in der Volta'schen Säule an den beiden Polen wieder vereinigten Elektricitäten nichts anderes sind, als die aus der chemischen Reaction der Flüssigkeit auf die äufsersten Platten entsprungenen und der Wiedervereinigung entgangenen Elektricitäten. Wenn die Intensität derselben mit der Zahl der Plattenpaare zuzunehmen scheint, so rührt diefs davon her, dafs die intermediären Plattenpaare der Wiedervereinigung einen desto gröfseren Widerstand entgegensetzen, als ihre Zahl gröfser ist. Schliefst man den Bogen durch einen Metalldraht, so durchlaufen diese beiden Elektricitäten denselben augenblicklich, weil sie in ihm weniger Schwierigkeit zu ihrer Wiedervereinigung finden als im Innern der Säule. Wenn es daher durch irgend ein Mittel gelingt, die Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten, die durch die Wirkung des sauren Wassers auf ein Metall erzeugt sind, hinlänglich zu vergröfsern, so erhält man ähnliche Effecte wie die einer Säule. Vergessen wir auch nicht, dafs wenn wir bei der chemischen Wirkung zweier Körper auf einander, die mit einem dritten, flüssigen oder festen Körper in Verbindung stehen, die Elektricität möglichst sammeln wollen, wir den Apparat *so einzurichten* haben, dafs der zu ihrer Auffangung be-

stimmte Körper der bessere Leiter sey. Kehren wir indeſs zum einfachen hydro-elektrischen Apparat zurück.

Versuch I. — In ein Glas *MN* von einigen Centimetern im Durchmesser. (Siehe Fig. 5 Taf. VI des *vorhergehenden* Bandes) gieſse man concentrirte Salpetersäure, und tauche nun eine Röhre *AB* hinein, die unten durch einen mit Kochsalz- und Kali-Lösung angefeuchteten Thonpfropfen von einem Centimeter Länge verschlossen, und, damit dieser Pfropfen nicht herausfalle, mit Leinwand überbunden ist. Diese Röhre sey mit concentrirter Kalilauge gefüllt. Dann tauche man in das Glas *MN* eine zweite Röhre *CD* von einigen Millimetern Durchmesser, durch deren oberes, vor der Lampe zugeschmolzenes Ende ein Platindraht geht, und die überdieſs Salpetersäure enthält. Eine in die Kalilauge getauchte Platinplatte werde mit diesem Draht in Verbindung gesetzt. So wie diese Verbindung gemacht ist, entwickelt sich augenblicklich Sauerstoffgas in der Röhre *AB*, wie ich in meinem früheren Aufsatz gesagt habe. In der Röhre *CD* bemerkt man keine Gasentwicklung; allein die Salpetersäure färbt sich nach und nach gelb, grün und dann blau, dabei alle dazwischen liegenden Stufen durchlaufend. Dieser Versuch zeigt offenbar, daſs, in der hydro-elektrischen Kette, die Salpetersäure zersetzt wird durch Wirkung des Stroms, der aus der chemischen Einwirkung der Säure auf das Alkali entspringt. Jedesmal so wie der Draht *CD* nicht unmittelbar die Salpetersäure berührt, hört die Gasentwicklung an der Platte in *AB* auf. Diese Bedingung wird auch ebenfalls erfüllt, wenn die Röhre *CD* Schwefelsäure von verschiedenem Grade der Concentration enthält und unten durch einen Thonpfropfen verschlossen ist. Bei der Wirkung der Säure auf das Alkali nimmt die Säure die positive, und das Alkali die negative Elektricität auf, so daſs die Platte in dem Alkali der positive, und der Draht in der Säure der negative Pol ist. Ein Theil der Sal-

petersäure verliert in diesem Fall allmälig von seinem Sauerstoff und verwandelt sich in salpetrige Säure, die sich in dem unzersetzten Theil der Salpetersäure löst. Nach der Concentration der Lösung geht die Farbe der Flüssigkeit allmälig aus Gelb in Grün und Blau über.

Versuch II. Wendet man, statt der Salpetersäure, eine, wenigstens mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser, verdünnte Schwefelsäure an, so entwickelt sich ebenfalls Sauerstoff an der im Kali befindlichen Platte, aber in geringerer Menge. An der negativen Platte findet eine entsprechende Wasserstoffgas-Entwicklung statt. Wenn die Säure mit vielem Wasser verdünnt ist, hat der elektrische Strom nicht Kraft genug, das Wasser zu zersetzen.

Versuch III. Taucht man in die Röhre *AB* eine andere, gleichfalls durch einen etwa 1 Centimeter langen Thonpfropfen verschlossene Röhre, füllt diese mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali und taucht eine von einem Streifen Lackmuspapier umhüllte Platinplatte hinein, so röthet sich dieses Papier alsbald. Man sieht hieraus, dafs die Elektricität, welche sich bei der Verbindung von Kali mit Schwefelsäure entwickelt, in derselben Flüssigkeit dasselbe zu ersetzen vermag. Bringt man an die Stelle der (schwefelsauren) Kalilösung eine Lösung von Jodkalium, so erscheint sogleich Jod an der Platinplatte.

Versuch IV. Da es wohl erwiesen ist, dafs der elektrische Strom aus der Wirkung der Säure auf das Alkali entspringt, so mufs man, um das Maximum des Effects zu erhalten, den Apparat so einrichten, dafs sich die beiden Elektricitäten im Moment ihrer Entwicklung auf die zu ihrer Auffangung bestimmten Platinplatten begeben.

Folgende Vorrichtung schien mir dazu am günstigsten zu seyn. Die Röhre *AB* ist unten mittelst einer fein durchlöcherten Platinkappe verschlossen, in deren Mitte ein Platindraht angelöthet, und die auswendig mit sehr dich-

ter Leinwand überzogen ist; auf diese Platte legt man eine andere, gleichfalls durchlöcherte, an welche ein Platindraht gelöthet ist, den man dann mit dem Draht der Röhre *AB* in Verbindung setzt. Diese letztere Platte hat einen umgebogenen Rand, welcher erlaubt, sie auf der Röhre zu befestigen. Bei dieser Einrichtung treten die beiden Flüssigkeiten, im Augenblicke, wo sie auf einander wirken, einen Theil der beiden entwickelten Elektricitäten an die Platinplatten ab, mit welchen die wirkenden Theile in Berührung stehen. Daraus entspringt ein Strom durch die gröfste Elektricitätsmenge, die wir bei der Reaction einer Säure auf ein Alkali aufzufangen vermögen. Die Entwicklung des Sauerstoffgases ist bei guter Einrichtung des Apparats sehr reichlich. Wenn die Röhre 2 Centimeter im Durchmesser hält, bedarf es nur weniger Augenblicke, um, mittelst einer zweckmäfsig in *AB* getauchten Röhre, ein Kubikcentimeter Sauerstoffgas aufzufangen. Bei diesem Apparat, wie bei den vorhergehenden, mufs man die Anwendung solcher Lösungen vermeiden, welche durch ihre gegenseitige Wirkung zu schwerlöslichen Verbindungen Anlafs geben, weil sonst die Contactflächen durch nicht leitende Krystalle verstopft werden, die sich dem Kreisen des Stroms widersetzen. Wenn diefs geschieht, mufs man die Contactflächen abwaschen, um die Krystalle zu lösen.

Versuch V. Die Röhre *AB*, unten, wie gewöhnlich, durch einen mit Kochsalzlösung getränkten Thonpfropfen verschlossen, wird mit einer Jodkaliumlösung gefüllt, das Glas *MN* mit verdünnter Schwefelsäure, und dann die Communication zwischen den beiden Flüssigkeiten mittelst Platinplatten und eines Platindrahts hergestellt. Das Jodkalium wird zersetzt durch den Strom, der durch Wirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz entsteht. Man könnte vermuthen, dafs die Abscheidung des Jods an der in das Jodkalium tauchenden Platte davon herrühre, dafs die Schwefelsäure durch den Thon ge-

drungen sey und auf das Jodkalium gewirkt habe. Dem ist aber nicht so; denn man erhält dasselbe Resultat, wenn sich das Jodkalium in einer zweiten, in die erste gestellten Röhre befindet.

Nimmt man statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, so wird ebenfalls Jod abgeschieden, doch ohne Entwicklung von Gas und ohne Zersetzung des salpetersauren Kupferoxyds. Die Wirkung des Stroms wird also gänzlich zur Abscheidung des Jods vom Kalium verwandt, das mit einer Verwandtschaft festgehalten wird, geringer als die, welche das Kupferoxyd und die Salpetersäure vereint.

Die obigen Versuche beweisen offenbar, dafs die erwähnten Zersetzungen alleinig von dem Strom bewirkt werden, der entspringt aus der chemischen Action der beiden Lösungen, welche sich, die eine in der Röhre *AB*, die andere im Glase *MN*, befinden; und dafs man, bei einer Einrichtung des Apparats, der die Wiedervereinigung der beiden bei dieser Action entwickelten Elektricitäten möglichst verhindert, chemische Effecte erhält, die denen der Säule vergleichbar sind.

XVI. *Ueber die Becquerel'sche Kette. Aus einem Schreiben von Hrn. Prof. C. H. Pfaff an den Herausgeber.*

Kiel, d. 12. Juni 1838.

— Ich hatte im Sinne Ihnen noch einen kleinen Aufsatz über Contact-Elektricität zu senden; allein ich fürchtete, es sey der Controverse schon zu viel. Schönbein müht sich vergebens ab, ein dunkles Phänomen durch ein noch dunkleres mit seinen präparirten Eisen*drähten* aufzuklären, — und zu welchen willkührlichen

Hypothesen über Affinitätstendenzen mufs er seine Zuflucht nehmen!

Der Aufsatz von Mohr über Becquerel's Kette in dem 9. Stücke des vorigen Jahrg. S. 76 hat mich zu *neuen Versuchen* veranlafst. So gern sich Hr. M. herauswickeln möchte: er hat neue Irrthümer begangen. Ich habe die Versuche mit einem ähnlichen, *nur gröfseren* Apparate wie der seinige angestellt; die beiden Flüssigkeiten in den Zellen waren durch Blase getrennt. Als Leiter, die mit dem Multiplicator verbunden waren, wurden Bleche von Platin, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Zink gebraucht. *Alle Säuren* ohne Unterschied gaben mit einer Kalilauge einen elektrischen Strom; — er geht für alle Säuren vom Laugensalze zur Säure, *mit Ausnahme* (höchst merkwürdig), der *Salpetersäure*, wo der Strom vielmehr von der Säure nach dem Laugensalze geht. Die negativen Metalle (Platin, Gold, Silber, Kupfer) geben viel schwächere Ströme; die positiven Metalle (Zinn, Blei, Zink) viel stärkere. Auch Säuren mit Wasser geben einen Strom, eben so Kalilauge mit Wasser. — Im ersten Falle geht der Strom von dem Wasser zur Säure, im letzteren Falle von dem Kali zum Wasser.

Chlorkaliumlösung, Kochsalzlösung giebt mit Salzsäure einen bemerklichen Strom, wobei sich das Chlorkalium, Chlornatrium wie ein Alkali verhält, eben so giebt Salpeterlösung einen Strom mit Salpetersäure, schwefelsaure Natron-Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure. — Wie verträgt sich das mit der chemischen Theorie?

Eine Säule aus Zinkkupfer mit Pappen geschichtet, die mit einer Lösung von *chemisch-reinem schwefelsaurem Zink* getränkt sind, giebt einen sehr kräftigen Strom, stärker als gewöhnliches Wasser, und noch nach Monaten, wenn alles trocken ist, ladet sich der Condensator, freilich erst nach Minuten, *sehr stark*. Wie verträgt sich diefs mit der chemischen Theorie?

Einige Behauptungen De la Rive's über die elektroskopischen Erscheinungen der Säule unter verschiedenen Umständen habe ich nicht bestätigt gefunden. Alles verhält sich hiebei in Uebereinstimmung mit der Volta'schen Theorie.

Moser's Versuche, dafs bei Auflösung von Zinn oder Zink in Quecksilber ein elektrischer Strom entstehe, sind mir nicht gelungen, trotz der Empfindlichkeit meines Multiplicators, der auch einen Strom zwischen *Wasser* und einer *Säure*, ja zwischen zwei verschiedenen Säuren zeigte, welchen M. nicht erhalten konnte. Selbst bei Einwirkung des Kaliums auf Quecksilber erhielt ich keinen Strom. — So mufs es auch bei diesen *Ketten* aus Erregern der ersten Klasse seyn, wenn nicht etwa thermo-elektrische Wirkungen stattfinden.

XVII. *Ueber die Natur des vom Diamant und vom Blattgold durchgelassenen Lichts.*

Prof. Mac-Cullagh in Dublin vermuthete, dafs, so wie bei der Reflexion von diesen Körpern eine Phasen-Aenderung stattfindet, eben so auch eine bei der Refraction erzeugt werde, verschieden, je nachdem das einfallende Licht in oder senkrecht auf der Einfallsebene polarisirt sey, so dafs, wenn es in einer intermediären Ebene polarisirt wäre, das durchgelassene elliptisch polarisirt seyn würde. Bei Untersuchung des von Blattgold durchgelassenen Lichts fand sich diefs bestätigt. Dieselbe Bemerkung erklärt das Auftreten einer Doppelbrechung bei gewissen Diamanten, welche nur ein einfaches Bild geben. Wahrscheinlich werden noch andere Edelsteine dieselbe Eigenschaft besitzen. (*Proceedings of the Roy Irish. Acad. p.* 27.)

1838. ANNALEN №. 8.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XXXXIV.

I. *Beiträge zur Kenntnifs der jodsauren und überjodsauren Salze;*
von Carl Rammelsberg *in Berlin.*

Es ist bekannt, mit welcher Klarheit Gay-Lussac in seiner ausgezeichneten Arbeit über das Jod neben vielen anderen Verhältnissen dieses interessanten Körpers sein Verhalten zu den basischen Oxyden, insbesondere zu den Alkalien und Erden beschrieben hat. Aber während er der *Jodwasserstoffsäure* und deren Verbindungen gröfsere Aufmerksamkeit zugewendet zu haben scheint, liefsen seine Erfahrungen, welche die *Jodsäure* und deren Salze betreffen, noch manche Frage zu beantworten übrig. Von den letzteren hat er nur diejenigen näher beschrieben, welche vom Kali, Natron, Ammoniak, der Baryt-, Strontian-, und Kalkerde, dem Zinkoxyd und Silberoxyd gebildet werden. Diese Klasse von Verbindungen ist später von Serullas näher studirt worden; allein seine Untersuchungen betreffen fast nur das Kalisalz, bei welchem er ein zweifach und dreifach saures, so wie Doppelsalze des ersteren sowohl mit Chlorkalium, als auch mit 2fach schwefelsaurem Kali entdeckte, während ihm beim Natronsalze die Darstellung der entsprechenden Sättigungsgrade nicht gelang.

Aufserdem besitzen wir von Pleischl mehrere flüchtige Angaben über die Reactionen der Jodsäure auf Metallsalze.

Zu den nachfolgenden Versuchen führte mich zunächst die Angabe Gay-Lussac's, welche auch seitdem in die meisten Lehrbücher der neueren Zeit übergegangen ist, dafs es auch *basisch* jodsaure Salze gebe,

wie er denn solche Verbindungen mit Kali und Natron beschrieben hat. Vom Kalisalz führt er indefs nur an, dafs es krystallisire. Das Natronsalz erhielt er theils durch Zusatz von Natron zur Auflösung des neutralen Salzes in seidenglänzenden Nadeln von alkalischer Reaction, theils durch Abdampfen einer Natronlauge, in welcher Jod bis zur anfangenden Färbung aufgelöst war, und zwar auf diese Art in Gestalt von regelmäfsig sechsseitigen Säulen mit gerade angesetzter Endfläche, welche in Wasser leicht auflöslich waren, viel Krystallwasser enthielten, und auf glühenden Kohlen verpufften.

Bei näherer Prüfung dieser Angaben scheint es jedoch, zunächst in Bezug auf das zuletzt erwähnte Salz, dafs Gay-Lussac hier die Verbindung vor sich gehabt habe, welche Prof. Mitscherlich später ausführlich beschrieben [1]), und von der er gezeigt hat, dafs sie sich am besten als ein Doppelsalz, aus jodsaurem Natron und Jodnatrium bestehend ($\text{Na}\,\text{J} + \dot{\text{Na}}\,\dddot{\text{J}} + \dot{\text{H}}^{20}$), betrachten lasse, dessen Eigenschaften mit den von Gay-Lussac angegebenen sehr wohl übereinstimmen.

Gröfsere Wahrscheinlichkeit hat die andere, von Gay-Lussac angeführte Darstellungsart des basischen Kali- und Natronsalzes für sich, obgleich das Factum an und für sich etwas alleinstehend erscheinen kann, in sofern von der Chlor- und Bromsäure keine basische Salze bekannt sind. Ich habe den von Gay-Lussac beschriebenen Weg zur Bereitung dieser Salze mehrfach versucht, ohne jedoch jeden beabsichtigten Zweck erreicht zu haben. Einer Auflösung des neutralen jodsauren Kali's oder Natron's wurde eine hinlängliche Menge Aetzkali oder Aetznatron hinzugefügt, und das Gemisch theils in der Wärme, theils bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Allein immer erhielt ich die neutralen Salze wieder, mit unveränderten Eigenschaften, und der rich-

1) Diese Annalen, Bd. XI S. 162 und Bd. XVII S. 481.

tigen Zusammensetzung, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Da nun das neutrale jodsaure Natron, wie ich weiter unten anführen werde, theils in gröſseren säulenförmigen Krystallen, theils in feinen seidenglänzenden Nadeln anschieſst, was von der Menge des Krystallwassers abhängig ist, und Gay-Lussac dieses Salz nur als prismatisch beschreibt, so scheint daraus hervorzugehen, daſs sein basisches Salz diese zweite Form gewesen sey, auf welche auch die von ihm gegebene Beschreibung recht gut paſst.

Die jodsauren Salze wurden zu den nachstehenden Versuchen theils aus jodsaurem Natron und einem leichtlöslichen Salze der betreffenden Base, oder durch Auflösen der letzteren in reiner flüssiger Jodsäure dargestellt. Diese Säure war immer durch Zersetzung von jodsaurer Baryterde mit Schwefelsäure bereitet, welche Methode schon von Gay-Lussac beschrieben, neuerlich wieder von Liebig empfohlen wurde [1]). Die Auflösung wurde in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure krystallisirt, und die Krystalle von Neuem in Wasser aufgelöst. Ich habe bei den Versuchen mit diesen Salzen insbesondere auf ihren Gehalt an Krystallwasser, ihre Löslichkeit und ihr Verhalten in höherer Temperatur Rücksicht genommen, worüber bisher nur vereinzelte Angaben bekannt waren.

Jodsaures Kali.

Ich habe mich überzeugt, daſs sich beim Erhitzen desselben, nachdem ein Theil Sauerstoffgas sich entwikkelt hat, keine Ueberjodsäure im Rückstande enthalten ist, in sofern er, nachdem das gebildete Jodkalium durch Wasser entfernt worden, nach dem Auflösen in Salpetersäure mit Silbersalzen einen rein weiſsen, in Ammoniak leichtlöslichen Niederschlag erzeugt.

1) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 362.

Jodsaures Natron.

Es war aus Chlorjod vermittelst kohlensauren Natrons dargestellt worden, unstreitig der besten Methode unter den bekannten. Die Angabe Gay-Lussac's, dafs es im krystallisirten Zustande wasserfrei sey, welche in viele neuere Lehrbücher übergegangen ist, habe ich nicht bestätigt finden können. Läfst man eine Auflösung des Salzes bei der mittleren Lufttemperatur anschiefsen, so erhält man seidenartig glänzende, büschelförmig zusammengruppirte Nadeln, dem schwefelsauren Chinin nicht unähnlich. Setzt man aber die Lauge sammt den gebildeten Krystallen einer niedrigeren Temperatur (etwa unter +5° C.) aus, so ändern sich jene in ziemlich grofse durchsichtige, prismatische Krystalle um, die man stets beim Krystallisiren einer Auflösung des Salzes erhält, wenn die Temperatur hinreichend niedrig ist. Diese Beobachtung ist, wie ich nachher sah, schon von Hrn. Prof. Mitscherlich gemacht worden, bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Veränderung der Krystallform durch verschiedene Temperatur [1]). Die zuletzt erwähnten Krystalle verwittern an der Luft schon in wenigen Minuten; und wenn dieser Procefs, namentlich an gröfseren Krystallen, recht langsam von Statten geht, so hat sich das Ganze in ein Aggregat der nadelförmigen Krystalle verwandelt, welches die Umrisse der früheren Form vollständig beibehalten hat. Bringt man sie in warmes Wasser, so verlieren sie ebenfalls augenblicklich Glanz und Durchsichtigkeit, was auf einer Umänderung derselben Art beruht.

Um den Gehalt an Krystallwasser in beiden Salzen zu bestimmen, wurden dieselben einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, wobei sie sich vollkommen entwässern liefsen.

1) Diese Annalen, Bd. XI S. 329.

A. Untersuchung des in seidenglänzenden feinen Nadeln krystallisirten Salzes.

(Das zum zweiten Versuche benutzte war aus einer mit Aetznatron vermischten Auflösung angeschossen.)

I. 1,581 Grm. verloren beim Erwärmen bis 150° C. 0,135, und erlitten hierauf bei stärkerer Erhitzung bis 200° keinen Verlust.

II. Auf gleiche Art verloren 1,225 Grm. an Wasser 0,103.

III. 4,038 Grm. hatten sich um 0,348 vermindert. Hieraus folgt der Wassergehalt des Salzes nach:

	I.	II.	III.
zu	8,539 Proc.	8,408 Proc.	8,618 Proc.

I. 2,105 Grm. des *krystallisirten* wurden mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Jodsäure erhitzt, und der Rückstand auf die bekannte Art mittelst kohlensauren Ammoniaks von jedem Säureüberschuſs befreit. Das so erhaltene schwefelsaure Natron betrug 0,68, und zeigte sich bei der Prüfung frei von jeder Spur Chlor oder Jod. Diese Quantität entspricht 0,297976 Natron.

II. 1,122 Grm. des *entwässerten* Salzes gaben auf dieselbe Art 0,41 schwefelsaures Natron, d. h. 0,179662 Natron.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich folgende Zusammensetzung des krystallisirten Salzes:

	I.	II.
Natron	14,155	14,666
Jodsäure	77,306	76,936
Wasser	8,539	8,408
	100	100

welche Zahlen sehr wohl der Formel $\dot{N}a\,\overset{\because}{J}+\dot{H}^2$ entsprechen, für welche die Rechnung fordert:

Natron	14,499
Jodsäure	77,155
Wasser	8,346
	100.

B. Untersuchung des bei niederer Temperatur in durchsichtigen, leicht verwitternden Krystallen angeschossenen Salzes. Es wurde, frisch bereitet, und zwischen Papier möglichst gut ausgeprefst, benutzt.

I. 1,984 Grm. verloren unter denselben Bedingungen wie das vorige 0,63 an Gewicht.

II. 1,4315 Grm. verloren 0,457 Grm.

Danach enthalten 100 Theile:

	I.	II.
Jodsaures Natron	68,246	68,143
Wasser	31,754	31,857
	100.	100.

Der Rückstand lieferte in einem Versuche 15,551 Proc. Natron, woraus hervorgeht, dafs er in der That wasserfreies neutrales jodsaures Natron war.

Unter Berücksichtigung, dafs den untersuchten Krystallen nothwendig noch etwas Feuchtigkeit anhängen mufste, ergiebt sich hieraus, dafs der Gehalt an Krystallwasser 10 Atome ausmacht, denn die Formel $\dot{N}a\overset{\therefore}{J}+H^{10}$ erfordert:

Jodsaures Natron	68,714
Wasser	31,286
	100.

Obgleich schon Serullas's Versuche zur Darstellung eines *sauren* jodsauren Natrons negative Resultate gaben, so versuchte ich dennoch seine Bildung auf einem von diesem Chemiker nicht angeführten Wege, nämlich durch einfaches Vermischen einer Auflösung des neu*tralen* Salzes mit Jodsäure und Verdunsten; allein es

krystallisirte das erstere wiederum für sich heraus, und später erst die Jodsäure.

Ein Doppelsalz aus jodsaurem Natron und Chlornatrium.

Serullas, welcher eine Verbindung des 2fach jodsauren Kalis mit Chlorkalium entdeckt hatte, sagt, dafs das Natron weder ein saures jodsaures, noch ein chlorjodsaures Salz hervorbringe.

Wiewohl es mir ebenfalls nicht gelungen ist, das neutrale jodsaure Natron mit mehr Jodsäure zu verbinden, so habe ich doch mehrmals eine Verbindung von jenem Salz mit Chlornatrium von so wohl unterscheidenden Eigenschaften erhalten, dafs ich die Vermuthung, es sey ein Gemenge beider, sehr bald aufgeben mufste.

Dieses Salz bildet sich nämlich zuweilen in der Flüssigkeit, welche durch Zersetzung von Chlorjod mit kohlensaurem Natron erhalten wird, nachdem der gröfste Theil des jodsauren Natrons auskrystallisirt ist. Aber es scheint eine gewisse Temperatur und ein gewisser Concentrationsgrad der Flüssigkeit dazu erforderlich zu seyn, wenigstens habe ich es sehr oft nicht bemerkt, und nur Chlornatrium aus der Lauge anschiefsen sehen.

Eine Auflösung von jodsaurem Natron wurde mit ziemlich viel Aetznatron vermischt, und Chlor so lange in die heifse Flüssigkeit geleitet, bis sie stark danach roch, und kein basisch überjodsaures Natron mehr niederfiel. Aus der von diesem letzteren getrennten Flüssigkeit krystallisirte gleichfalls zuerst die neue Verbindung heraus, später nur Chlornatrium, dessen letzte Antheile mit chlorsaurem Natron gemengt waren.

In beiden Fällen erhielt ich farblose, durchsichtige, 4seitige Prismen, welche durch Ausdehnung zweier Seitenflächen in der Regel fast tafelförmig erscheinen. An der Luft verwittern sie nicht, wodurch sie sich sogleich von dem ähnlich krystallisirenden jodsauren Natron unterscheiden. Uebergiefst man sie mit Wasser von mittlerer Tempera-

tur, so werden sie nach einigen Minuten undurchsichtig; allein diese Veränderung trifft zuerst nur einzelne Punkte des klaren Krystalls, von denen man sehr bald büschelförmige Aggregate kleiner seidenglänzender Krystalle von jodsaurem Natron ($\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\dddot{\mathrm{J}}+\dot{\mathrm{H}}^2$) nach allen Richtungen hin hervorschiefsen sieht, bis endlich der ganze Krystall, dessen Umrisse im Allgemeinen zwar noch erhalten sind, sich bei genauerer Beobachtung als ein Aggregat der Krystalle von jodsaurem Natron zeigt, während aus der Flüssigkeit beim Verdunsten Chlornatrium in Würfeln ausgesondert wird. Durch Erwärmen werden die Krystalle ebenfalls undurchsichtig, unter Verlust von vielem Wasser. In höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Liquidum, während sich nur Sauerstoffgas entwikkelt, und ein Gemenge von Chlor- und Jodnatrium zurückbleibt, obgleich zur vollständigen Zersetzung eine sehr hohe Temperatur erforderlich ist.

Nachdem ich mich von der Anwesenheit des Chlors in diesem Salze überzeugt hatte, suchte ich seine Zusammensetzung auf folgende Art zu ermitteln.

I. 0,821 Grm., auf die zuerst erwähnte Art erhalten, wurden anhaltend einer Temperatur von 180° C. ausgesetzt, wodurch sie 0,206 an Wasser verloren. Der Rest wurde in Wasser gelöst, und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, und 0,415 neutrales schwefelsaures Natron erhalten, dessen Auflösung durch Silbersolution nicht getrübt wurde.

Der Niederschlag von jodsaurem Silberoxyd und Chlorsilber wurde in Ammoniak aufgelöst, eine hinlängliche Menge schwefliger Säure, und endlich so viel Salpetersäure hinzugesetzt, dafs nur Chlor- und Jodsilber niederfielen, deren Gewicht nach dem Schmelzen 1,01 betrug. Davon wurden nun 0,93 in einem Strom von *trocknem* Chlorgas geschmolzen, wodurch 0,765 Chlor-

silber erhalten wurden. Demnach hätten jene 1,01 bei diesem Versuche sich in 0,83 Chlorsilber verwandelt. Die Differenz beider Gewichte, 0,18, mit 1,389 (dem Quotienten aus der Differenz der Atomgewichte von Jod und Chlor in das Atomgewicht des Chlors) multiplicirt, giebt 0,25002 für die Menge des Jods in jenen 1,01 Jod- und Chlorsilber. 0,25002 Jod entsprechen aber 0,4641 Jodsilber oder 0,21408 Silber. Da nun der Silbergehalt in den zuletzt erhaltenen 0,83 Chlorsilber 0,625239 beträgt, so bleiben 0,411159 Silber für das Chlorsilber, dessen Menge, danach berechnet, 0,5458 ausmacht. Wir finden mithin, dafs in jenen 1,01 enthalten waren:

Chlorsilber	0,5458	oder	Chlor	0,13474
Jodsilber	0,4641		Jod	0,25002
			Silber	0,62524.

0,25002 Jod entsprechen 0,329 Jodsäure oder 0,39 jodsaurem Natron; 0,13474 Chlor dagegen geben 0,223 Chlornatrium.

Die Menge des Alkalis in beiden Salzen nähert sich sehr derjenigen, welche durch den Versuch gefunden wurde. Denn 0,39 jodsaures Natron enthalten 0,061 Natron; und 0,223 Chlornatrium entsprechen 0,118 Natron, was im Ganzen 0,179 Natron beträgt, während die zuvor erhaltenen 0,415 schwefelsauren Natrons 0,18184 dieses Alkalis enthalten.

II. Bei Untersuchung der Krystalle, welche bei der Darstellung des überjodsauren Natrons sich gebildet hatten, befolgte ich dieselbe Methode, nur mit einigen Abänderungen. 1,912 Grm., die beim Erhitzen bis 200° C. 0,449 Wasser verloren hatten, wurden durch Silbersolution gefällt. Das Filtrat lieferte 0,937 schwefelsaures Natron, =0,410583 Natron. Der Niederschlag wurde so lange getrocknet, bis sein Gewicht constant 2,57 war. Alsdann wurde er geschmolzen, und nachdem die Masse in ruhigen Flufs gekommen war, 2,3324 für das Gesammtgewicht des Chlor- und Jodsilbers gefunden. Nach

dem Schmelzen in einem Strom getrockneten Chlorgases erhielt ich daraus 1,8829 Chlorsilber. Führt man die Rechnung wie vorher, so ergiebt sich, dafs in jenen 2,3324 enthalten waren:

Chlorsilber	1,17406	oder	Chlor	0,28964
Jodsilber	1,15915		Jod	0,62441
			Silber	1,41838 [1]).

0,62441 Jod machen 32,657 Proc. im Salze aus; diese entsprechen 43,003 Proc. Jodsäure oder 51,084 jodsaurem Natron, worin 8,081 Natron enthalten sind.

0,28964 Chlor oder 15,148 Proc. sind =25,105 Proc. Chlornatrium, denen 13,379 Proc. Natron entsprechen.

8,081+13,379=21,46 Proc. Natron stimmen sehr gut mit der unmittelbar bestimmten Quantität dieses Alkalis, welche 21,474 Proc. beträgt, überein, und diefs giebt einen neuen Beweis, wie zuverlässig die zur Scheidung des Chlors und Jods befolgte Methode ist.

Zufolge beider Analysen besteht also das Salz in 100 aus:

Jodsaurem Natron	47,503	51,084
Chlornatrium	27,149	25,105
Wasser	25,054	23,483
	99,706	99,672.

Sucht man für diese Zahlenwerthe ein möglichst einfaches stöchiometrisches Verhältnifs, so ergiebt sich:

Jodsaures Natron	46,724	= 1 At.
Chlornatrium	27,748	= 2 -
Wasser	25,528	=12 -
	100.	

und daraus die Formel $\dot{Na}\,\dddot{J}+2\,Na\,Cl+12\,\dot{H}$.

1) Die Richtigkeit dieses Resultats bestätigt sich auch dadurch, dafs 1,15915 Jodsilber =1,3965 jodsauren Silberoxyds sind, und diese zu 1,17406 Chlorsilber addirt, 2,5705, also genau so viel geben, als der getrocknete Niederschlag von beiden Salzen betrug.

Allein nur die erste Analyse stimmt, wie man sieht, hiermit überein; der Ueberschufs an jodsaurem Natron, welchen die zweite Analyse ergiebt, mufs einer Beimengung dieses Salzes zugeschrieben werden, dessen Krystalle denen des Doppelsalzes sehr ähnlich sind, und daher ungeachtet sorgfältigen Aussuchens in die analysirte Probe kommen konnten.

Jodsaures Lithion.

Es kann durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in reiner Jodsäure erhalten werden. Nach dem Abdampfen setzt es sich in krystallinischen Rinden ab.

Es löst sich in 2 Theilen kalten und auch nicht viel mehr kochenden Wassers, und enthält kein Krystallwasser.

Jodsaures Ammoniak.

Es wurde durch Sättigen der Säure mit Ammoniak dargestellt. Gewöhnlich sondert es sich in undeutlichen körnigen Krystallen aus; bei recht langsamer Verdunstung seiner Auflösung habe ich indefs deutliche stark glänzende Würfel erhalten. Es erfordert 6,9 Th. kochendes Wasser und 38,5 kaltes (d. h. von 15° C., welche Temperatur bei den Angaben über die Löslichkeit dieser Salze stets gemeint ist) zu seiner Auflösung.

Beim Erwärmen verliert es nichts an Gewicht, aber schon bei etwa 150° scheint die Zersetzung zu erfolgen, wobei es mit zischendem Geräusch und momentan unter starker Entwicklung von Joddampf sich verflüchtigt. Die Producte dieser Zersetzung sind aufserdem, wie schon Gay-Lussac gefunden hat, Sauerstoffgas, Stickgas und Wasser, jene beiden zu gleichen Volumen.

Um indefs jeden Zweifel über die Zusammensetzung des Salzes, und namentlich seinen Wassergehalt, zu beseitigen, habe ich seinen Gehalt an Jodsäure zu bestimmen gesucht. Zu dem Ende wurden 1,413 Grm. in Was-

ser aufgelöst, und so lange salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Durch Zusatz von Ammoniak wurde er vollkommen aufgelöst, worauf durch eine concentrirte wäfsrige Lösung von schwefliger Säure bis zum Vorwalten derselben Jodsilber gefällt wurde, welches nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser, Trocknen und Schmelzen 1,713 Grm. betrug. Diefs entspricht 0,92274 Jod oder 1,215 Jodsäure, und das Salz enthält folglich:

	Nach d. Versuche.	Nach d. Rechnung.
Jodsäure	85,987	86,41
Ammoniak + 1 At. Wasser	14,013	13,59
	100.	100.

Es ist also in der That $\text{N H}^4 \dddot{\text{J}}$.

Jodsaure Talkerde.

Kohlensaure Talkerde wurde in reiner Jodsäure aufgelöst, und die Flüssigkeit nach gelindem Abdampfen in die Evaporationsglocke über Schwefelsäure gebracht. Es schossen nach einiger Zeit kleine glänzende Krystalle von jodsaurer Talkerde an, welche in 3,04 Th. kochenden und 9,43 Th. kalten Wassers löslich sind.

2,168 Grm. verloren beim Erhitzen 0,846 an Gewicht und zugleich ihre Durchsichtigkeit. Der Rest wurde in einem bedeckten Porcellantiegel einer mäfsigen Rothglühhitze ausgesetzt, wobei Jod und Sauerstoffgas entwichen. Es blieb ein weifser Rückstand, 0,201 Grm. betragend, welcher mit Schwefelsäure erhitzt und der Säureüberschufs vorsichtig abgeraucht wurde, wobei keine Spur von Joddampf zu bemerken war. Die so erhaltene neutrale schwefelsaure Talkerde wog 0,575, worin, der Rechnung zufolge, 0,205615 Talkerde enthalten sind, was genau mit der durch's Glühen erhaltenen Menge übereinstimmt, und woraus sich für die Zusammensetzung des Salzes ergiebt:

		Berechnet.	
Talkerde	9,271	9,267	=1 At.
Jodsäure	74,770	74,594	=1 -
Wasser	15,959	16,139	=4 -
	100	100	

oder die Formel $\dot{M}g\,\dddot{\bar{J}}+\dot{H}^4$.

Jodsaure Thonerde.

Frisch gefälltes, noch feuchtes Thonerdehydrat, in wäfsriger Jodsäure aufgelöst, giebt nach dem Verdunsten eine syrupsdicke Flüssigkeit, aus der sich einige undeutliche, leicht zerfliefsende Krystalle ausscheiden.

Jodsaures Ceroxydul.

Die Auflösung vom schwefelsauren Ceroxydul wird vom jodsauren Natron sogleich und sehr reichlich gefällt. Der Niederschlag erscheint nach dem Aussüfsen und Trocknen als ein weifses Pulver, welches in Wasser kaum, wohl aber in Säuren auflöslich ist.

0,446 Grm., welche zuvor bei ungefähr 50° C. getrocknet worden, verloren, beim Erhitzen bis 200°, 0,019 an Wasser. Das wasserfreie Salz entwickelte beim Glühen in einem kleinen Destillationsapparate Jod und Sauerstoffgas, und hinterliefs 26,43 Proc. jodfreies Ceroxyd, entsprechend 24,606 Ceroxydul. Verglichen mit der berechneten Zusammensetzung, enthält also das Salz in 100 Theilen:

		Rechnung.
Ceroxydul	24,606	24,50
Jodsäure	75,394	75,50
	100	100.

Das wasserhaltige hingegen:

Jodsaures Ceroxydul	95,740	96,077
Wasser	4,260	3,923
	100	100.

und ist demnach $\dot{C}e\,\dddot{J}+\dot{H}$.

Jodsaures Manganoxydul.

In einer concentrirten Manganoxydul-Auflösung entsteht durch jodsaures Natron nach längerer Zeit ein ziemlich unbedeutender krystallinischer Niederschlag von blaſsröthlicher Farbe. In gröſserer Menge erhält man das Salz, wenn man heiſse und sehr concentrirte Auflösungen von essigsaurem Manganoxydul und jodsaurem Natron vermischt, wobei es sich sogleich niederschlägt. Nach dem Auswaschen und Trocknen erscheint es als ein blaſsrothes Pulver, welches von krystallinischer Beschaffenheit, und ungefähr in 200 Th. Wasser auflöslich ist.

Es enthält kein gebundenes Wasser. 1,218 Grm., in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen erhitzt, hinterlieſsen 0,245 eines braunen, aus Manganoxydoxydul bestehenden Rückstandes, welcher sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure frei von Jod zeigte, und 0,456 neutrales schwefelsaures Manganoxydul lieferte, worin, der Rechnung zufolge, 0,21469 Manganoxydul enthalten sind.

Dem zufolge enthält das Salz:

	Versuch.	Rechnung.	
Manganoxydul	17,626	17,66	=1 At.
Jodsäure	82,374	82,34	=1 -
	100.	100.	

Es ist also $\dot{M}n\,\dddot{J}$.

Jodsaures Eisenoxydul.

Nach Geiger und Walter soll sich diese Verbindung beim Vermischen eines jodsauren und eines Eisenoxydul-Salzes mit fleischrother Farbe niederschlagen, etwas in Wasser, leicht in schwefelsaurem Eisenoxydul auflöslich seyn, und beim Erhitzen dieser Auflösung zersetzt werden, indem Jod frei wird, und sich ein basisches Eisenoxydsalz niederschlägt.

Nach meinen Versuchen ist die Existenz dieses Salzes nur von sehr kurzer Dauer, denn so oft ich zur Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul jodsaures Natron setzte, oder umgekehrt, so entstand wohl nach einigen Minuten ein weifser Niederschlag, der sich aber sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur gelb und braun färbte, wobei er sich sichtlich vermehrte, während die Anwesenheit von freiem Jod durch den Geruch sehr merklich wurde. Wenn man das Ganze nach einiger Zeit filtrirt und die klare gelbliche Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so entweicht viel Jod, und es schlägt sich von Neuem eine ansehnliche Menge eines Pulvers nieder, welches im Aeufseren dem zuvor erhaltenen ganz und gar gleich kommt. Die Flüssigkeit giebt, nach Entfernung dieser Niederschläge, einen Gehalt an Jodwasserstoffsäure zu erkennen.

Der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene hellbraune Niederschlag löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit starker Chlorentwicklung auf; diese Auflösung enthält keine Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Ammoniak schlägt sich ein Gemenge von Jodstickstoff und Eisenoxydhydrat nieder, welches im getrockneten Zustande lebhaft detonirt. In Salpetersäure löst er sich ebenfalls leicht auf, in dieser Auflösung bewirkt salpetersaures Silberoxyd einen starken Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak vollständig verschwindet, also keine Jodwasserstoffsäure enthält.

0,721 Grm. verloren beim Trocknen (200° C.) 0,072

an Wasser; der Rest hinterliefs nach dem Glühen 0,139 eines sehr lockeren Eisenoxyds; demnach enthalten 100 Th. dieser Verbindung:

			Berechnet.
Eisenoxyd	19,279	3 At.	= 19,839
Jodsäure	70,735	5 -	= 70,278
Wasser	9,986	13 -	= 9,883
	100		100.

Hieraus würde das Zeichen:

$$\dddot{F}e^{3}\,\ddot{\dot{J}}^{5}+\dot{H}^{13}$$

hervorgehen, statt dessen aber vielleicht zweckmäfsiger

$$(\dddot{F}e^{2}\,\ddot{\dot{J}}^{3}+\dot{H}^{6})+(\dddot{F}e\,\ddot{\dot{J}}^{2}+\dot{H}^{8})$$

zu schreiben seyn möchte, in Folge dessen das Salz eine Verbindung von 1 At. einfach basischem und 1 At. halb basischem jodsauren Eisenoxyd wäre, von denen das letztere auch für sich existirt, und im Folgenden näher beschrieben ist.

Jodsaures Eisenoxyd.

Eine Auflösung von krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxyd - Ammoniak giebt mit jodsaurem Natron sogleich einen gelblichweifsen Niederschlag, der durch's Trocknen eine in's Röthliche ziehende Farbe annimmt. In diesem Zustande ist er in Salpetersäure etwas schwer auflöslich.

0,333, an der Luft getrocknet, verloren beim Erhitzen 0,049 Wasser. Der Rest wurde in einer Retorte, vor dem Zutritt der Luft geschützt, bis zum schwachen Glühen gebracht, wobei Jod und Sauerstoffgas entwikkelt wurden, und 0,053 rothes Eisenoxyd zurückblieben, welche keine Spur Jod oder Schwefelsäure enthielten.

Das Salz enthält folglich:

Ei-

		Berechnet.
Eisenoxyd	15,915	1 At. = 16,206
Jodsäure	69,371	2 - = 68,889
Wasser	14,714	8 - = 14,905
	100.	100.

und ist also ein halb basisches $\ddot{\overline{Fe}}\,\dddot{\ddot{J}}^{2} + \dot{H}^{8}$.

Jodsaures Kobaltoxydul.

Jodsaures Natron bewirkt keine Fällung in Kobaltsalzen. Frisch gefälltes kohlensaures Kobaltoxydul löst sich in der Wärme in wäfsriger Jodsäure auf, beim Erkalten krystallisirt das Salz, von dem durch Abdampfen noch mehr erhalten wird. Es erscheint in violettrothen krystallinischen Krusten, ist in 90 Th. kochenden und in 148 Th. kalten Wassers auflöslich.

Um seine Zusammensetzung und sein Verhalten in höherer Temperatur zu untersuchen, wurden 0,764 Grm. zuerst bis auf 200° erwärmt, wobei sie 0,042 an Gewicht verloren. Der Rest wurde in einer kleinen Retorte mit pneumatischem Apparat erhitzt, wodurch sich das Salz sehr bald zersetzte; die Retorte füllte sich mit Joddämpfen, es entwickelte sich reines Sauerstoffgas, und es blieb, als die Entwicklung desselben bei schwachem Glühen der Retorte aufhörte, ein ungeschmolzener schwarzer Rückstand von der krystallinischen Form des angewandten Salzes zurück, welcher kein Jod enthielt; er betrug 0,142. Beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure wurde Chlor frei, woraus hervorgeht, dafs das Kobaltoxydul in der Hitze einen Theil Sauerstoff aus der Jodsäure aufgenommen, und sich in das von Hefs entdeckte Oxydoxydul ($\dot{Co}\,\dddot{\overline{Co}}$) verwandelt hatte. Da diese Verbindung aus 73,456 Kobalt und 26,544 Sauerstoff besteht, so enthalten jene 0,142 an Kobalt 0,1043, welche 0,1325 des Oxyduls entsprechen.

Nach diesem Versuche enthalten also 100 Th. des wasserfreien Salzes:

			Rechnung.
Kobaltoxydul	18,352	1 At.	=18,40
Jodsäure	81,648	1 -	=81,60
	100.		100.

Der Wassergehalt, welcher sich zu 5,497 Procent ergiebt, entspricht aber weder 1 At. (4,227 Proc.), noch 1½ At. (6,209 Proc.) genau; doch ist der letztere wahrscheinlicher, in sofern das Salz, welches einige Zeit an der Luft gelegen hätte, leicht einen Theil seines Krystallwassers verloren haben konnte.

Jodsaures Kobaltoxydul-Ammoniak.

Löst man jodsaures Kobaltoxydul in Ammoniak auf, und vermischt die rothbraune Flüssigkeit mit Alkohol, so schlägt sich ein blafsrothes Doppelsalz nieder, welches beim Erhitzen gelbbraun, dann schwarz wird, während es schmilzt, und Ammoniak, Jod und Sauerstoffgas, so wie etwas Wasser sich entwickeln. Vom Wasser wird es zersetzt.

Jodsaures Nickeloxyd.

Auch die Nickelsalze werden vom jodsauren Natron nicht gefällt, weshalb man die Verbindung am besten durch Auflösen von frisch gefälltem Nickeloxydhydrat in reiner Jodsäure darstellt. Oder man löst 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxyd und 1½ Th. jodsaures Natron zusammen in Wasser auf, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Beim Erkalten seiner Auflösung scheidet sich das Salz in Form eines hellgrünen, deutlich krystallinischen Pulvers aus, welches in 77,35 Th. kochenden, und in 120,3 Th. kalten Wassers löslich ist.

1,264 verminderten sich beim Erwärmen bis auf 200°

um 0,052. Der Rest wurde auf dieselbe Weise wie das Kobaltsalz erhitzt, und zeigte die nämlichen Erscheinungen; nur war der Rückstand reines Nickeloxyd, 0,226 betragend, wonach also die Zusammensetzung folgende ist:

	Versuch.	Rechnung.
Nickeloxyd	17,879	1 At. = 17,646
Jodsäure	78,007	1 - = 78,128
Wasser	4,114	1 - = 4,226
	100	100.

Das krystallisirte Salz ist folglich $\dot{Ni}\,\ddot{\ddot{J}} + \dot{H}$.

Jodsaures Nickeloxyd-Ammoniak.

Jodsaures Nickeloxyd wird von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher Alkohol das Doppelsalz theils in kleinen Krystallen, theils als Pulver von hellblauer Farbe ausscheidet. Es verhält sich in der Hitze und gegen Wasser ähnlich dem Kobaltsalze. Aus einem Versuche, der jedoch wegen Mangel an Material nicht wiederholt wurde, schien sich zu ergeben, daſs dieses Salz $\dot{Ni}\,\ddot{\ddot{J}} + 2NH^3$ sey.

Jodsaures Zinkoxyd.

Gay-Lussac [1]) beschreibt es als ein schwerlösliches, auf glühenden Kohlen verpuffendes Salz, welches sowohl durch Auflösen von Zinkoxyd in Jodsäure, als auch durch Fällung eines Zinksalzes mittelst eines jodsauren Alkalis erhalten wird. Ich ziehe deshalb die zuletzt genannte Methode vor, in sofern bei der vollkommenen Sättigung der Jodsäure mit Zinkoxyd stets ein wenig von diesem mit dem, wegen seiner geringen Löslichkeit sich sogleich ausscheidenden Salze gemengt bleibt. Wendet man schwefelsaures Zinkoxyd und jodsaures Natron, beide in dem richtigen Verhältniſs, an, löst sie in

1) Gilb. Annal. Bd. XLIX S. 256.

Wasser, vermischt beide Lösungen und läfst sie in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunsten, so erhält man reines jodsaures Zinkoxyd, wenn man den Rückstand zur Entfernung des schwefelsauren Natrons mit Wasser auslaugt. Es bildet alsdann ein weifses, deutlich krystallinisches Pulver, welches in 75,9 Th. kochenden und in 113,8 Th. kalten Wassers auflöslich ist. Auch in Salpetersäure und in Ammoniak löst es sich auf.

Beim Erwärmen gaben 1,581 Grm. einen Gewichtsverlust von 0,13 an Krystallwasser. Indem der Rest auf die bei den vorhergehenden Salzen angeführte Art erhitzt wurde, zeigte sich neben freiwerdendem Jod und Sauerstoffgas auch ein geringes nadelförmiges Sublimat von Jodzink. Der Rückstand betrug, mit Einschlufs desselben, 0,289. Er wurde mit Wasser ausgezogen, und daraus mittelst Silbersolution ein Niederschlag von 0,022 Grm. Jodsilber erhalten, was 0,0148 oder 1,02 Procent Jodzink anzeigt. Der mit Wasser behandelte Rückstand verhält sich wie reines Zinkoxyd, frei von jeder Spur Jod, in sofern seine Auflösung in Salpetersäure durch Silbersolution nicht getrübt wurde. Das Salz enthält mithin:

		Rechnung.
Jodsaures Zinkoxyd	91,778	1 At. = 91,988
Wasser	8,222	2 - = 8,012
	100	100

und ist folglich $\dot{Zn}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + \dot{H}^2$.

Jodsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Die Auflösung vom jodsauren Zinkoxyd in Ammoniak setzt theils beim freiwilligen Verdunsten, theils auf Zusatz von Alkohol ein Doppelsalz von weifser Farbe ab. Im ersteren Falle bildet es Krystalle in der Form geschobener vierseitiger Säulen, im letzteren ein krystallinisches Pulver. Die Krystalle verwittern an der Luft sehr

bald, indem sie Ammoniak verlieren. Vom Wasser wird das Salz zersetzt, indem sich, wie es scheint, Zinkoxyd aussondert. In der Hitze verhält es sich wie die übrigen Doppelsalze, schmilzt unter Zischen und hinterläſst Zinkoxyd.

I. 1,599 Grm. des krystallisirten Salzes wurden gepulvert in einem Kolben mit Wasser und Barythydrat gekocht, und das entweichende Ammoniakgas in zwei, verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthaltende Vorlagen geleitet. Die Flüssigkeit lieferte nach dem Abdampfen im Wasserbade 0,54 trocknen Salmiak (entsprechend 0,1729 Ammoniak), welche, wieder aufgelöst, mit Platinchlorid gefällt, nach dem Glühen des Doppelsalzes 0,98 Platin gaben, welche 0,1704 Ammoniak äquivalent sind. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Salpetersäure neutralisirt, und der ungelöst bleibende jodsaure Baryt abfiltrirt; er wog, bei 200° getrocknet, 1,558. Das Zink wurde durch Ammoniumsulfhydrat niedergeschlagen und in Schwefelsäure wieder aufgelöst, wobei 0,58 schwefelsaures Zinkoxyd, =0,2905 Zinkoxyd, erhalten wurden.

II. 1,022 des durch Alkohol gefällten pulverigen Salzes gaben 0,365 schwefelsaures Zinkoxyd, =0,18287 Zinkoxyd.

Das Salz enthält folglich:

	Versuch.		Rechnung.
	I.	II.	
Ammoniak	10,639	—	9,969=4 At.
Zinkoxyd	18,173	17,894	17,542=3 -
Jodsäure			72,489=3 -
			100.

Die Bestimmung der Jodsäure im ersten Versuche, welche kein genaues Resultat geben kann, lieferte 67,8 Proc. derselben. Das jodsaure Zinkoxyd-Ammoniak ist demnach $3\dot{Z}n\,\ddot{\ddot{J}}+4NH^3$.

Jodsaures Kadmiumoxyd.

Eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Kadmiumoxyd wird vom jodsauren Natron sogleich gefällt, der Niederschlag löst sich aber so lange wieder auf, bis die zur vollständigen Zersetzung des Kadmiumsalzes nöthige Menge des jodsauren Natrons hinzugefügt ist. Er ist anfangs voluminös; fällt aber bald zusammen und nimmt eine körnig krystallinische Beschaffenheit an. Nach dem Trocknen stellt er ein weifses Pulver dar, welches sich in Salpetersäure, so wie in Ammoniak auflöst, in Wasser nur sehr wenig löslich ist und kein gebundenes Wasser enthält. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen giebt es ebenfalls Jod und Sauerstoffgas, und hinterläfst einen braunrothen Rückstand, welcher neben Kadmiumoxyd auch Jodkadmium, wahrscheinlich als basisches Salz, enthält; denn wiewohl er an Wasser nichts abgiebt, so bewirkt doch Salpetersäure eine Zersetzung, bei welcher Jod frei wird.

Jodsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak.

Aus der Auflösung des Kadmiumsalzes in Ammoniak sondern sich, bei langsamem Verdampfen an der Luft, Krystalle von jodsaurem Ammoniak und ein weifses Salz in krystallinischen Rinden ab, welches wahrscheinlich ein basisches Doppelsalz ist, obgleich die Beimengung der ersteren eine genauere Untersuchung nicht gut zuliefs.

Jodsaures Bleioxyd.

Die auflöslichen Bleioxydsalze werden vom jodsauren Natron sogleich und sehr reichlich gefällt. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein weifses Pulver, ist in Wasser fast gar nicht, in Salpetersäure etwas schwer auflöslich, und enthält gleichfalls kein gebundenes Wasser.

Um sein Verhalten in höherer Temperatur beim Ausschlufs der Luft zu untersuchen, wurden 0,865 Grm. auf die schon angegebene Art erhitzt. Es entband sich viel

Jod und Sauerstoffgas, und nachdem die Entwicklung des letzteren aufgehört hatte, besaſs der bei schwacher Glühhitze geschmolzene Rückstand eine gelbbraune Farbe. Er betrug 0,452, und enthielt neben Bleioxyd auch eine ansehnliche Menge Jodblei; denn beim Erwärmen mit Salpetersäure wurde Jod frei, und als er mit Essigsäure macerirt worden, blieb Jodblei mit gelber Farbe zurück. Obgleich bei diesem Versuch die Menge des Bleioxyds nicht weiter bestimmt wurde, so darf man doch annehmen, daſs das Salz ein neutrales ist, $\ddot{\text{Pb}}\,\ddot{\ddot{\text{J}}}$.

Jodsaures Zinnoxydul.

Das Zinnoxydul verhält sich zur Jodsäure wie das Eisenoxydul; beide reduciren die Säure, wodurch Zinnoxyd oder Eisenoxyd und freies Jod entstehen.

Wenn man zu der wäſsrigen Auflösung des krystallisirten Zinnchlorürs, welche man nöthigenfalls durch Filtration von dem basischen Salze getrennt hat, jodsaures Natron setzt, so erfolgt sogleich ein starker, weiſser Niederschlag, der sich aber nach wenigen Augenblicken in der Flüssigkeit wieder auflöst, welche sich dabei gelb färbt, und auf weiterem Zusatz von jodsaurem Natron viel freies Jod fallen läſst. Derselbe Erfolg tritt ein, wenn man die Auflösung des Zinnchlorürs zuvor mit Salpetersäure (oder Chlorwasserstoffsäure) versetzt hat.

Fügt man umgekehrt die neutrale Zinnauflösung tropfenweise zu einem Ueberschuſs von jodsaurem Natron, so erhält sich der weiſse Niederschlag (jodsaures Zinnoxydul); allein in wenigen Minuten wird er gelb, dann braun oder grau, während ebenfalls Jod frei wird. Offenbar wird hier die Jodsäure durch das (saure) Zinnchlorür unter Bildung von Zinnchlorid reducirt, und es gelingt nicht, den Niederschlag zu filtriren und auszusüſsen, ohne daſs er dabei eine partielle Zersetzung erlitten hätte.

Jodsaures Wismuthoxyd.

Setzt man zu einer Wismuthauflösung, welche durch Wasser nicht mehr gefällt wird, jodsaures Natron, so entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag von jodsaurem Wismuthoxyd. Dieses Salz ist in Wasser, wie es scheint, ganz unauflöslich, denn wenn man bei seiner Darstellung einen Ueberschufs von jodsaurem Natron anwendet, so enthält die filtrirte Flüssigkeit kein Wismuth mehr, da sie auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nur eine weifse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel giebt. Selbst in concentrirter Salpetersäure ist das Salz nur schwer auflöslich. Bei 100° C. getrocknet, enthält es kein gebundenes Wasser.

Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen giebt es Jod und Sauerstoffgas, und hinterläfst einen gelben geschmolzenen Rückstand, welcher aus Wismuthoxyd und Jodwismuth besteht. Er betrug in einem Versuche 39,65 Procent vom angewandten Salze. Da nun 100 Th. jodsaures Wismuthoxyd ($\dot{Bi}\dddot{J}$) der Rechnung zufolge nur 32,18 Proc. Oxyd geben, so folgt daraus, dafs dieser Glührückstand noch 7,47 Procent Jod enthalten mufs. Da aber 7,47 Jod mit 6,3 Wismuth sich zu 13,77 Jodwismuth verbinden, und 6,3 Wismuth 7,01 des Oxyds entsprechen, so mufste demnach der Rückstand

Jodwismuth	13,77
Wismuthoxyd	25,17
	38,94

enthalten, welches Resultat ziemlich gut mit dem durch den Versuch erhaltenen übereinstimmt. Ob diefs jedoch ein Oxyjodür in festen Verhältnissen oder nur ein Gemenge sey, wage ich nach dem Ergebnifs dieses einen Versuches nicht zu entscheiden, doch entsprechen jene Zahlen so ziemlich 1 Atom des Jodürs und 5 Atomen des Oxyds.

Jodsaures Kupferoxyd.

Nach älteren Angaben von Pleischl soll diese Verbindung ein weifser Niederschlag seyn. Nach meinen Versuchen werden nur *sehr concentrirte* Kupferauflösungen vom jodsauren Natron sogleich gefällt; aus mehr verdünnten scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, aber deutlich krystallinisch ab. Es ist von *blaugrüner* Farbe, und läfst sich leicht und ohne Verlust, am besten auf die beim Nickelsalze angeführte Art, darstellen. Zu seiner Auflösung erfordert es 154,4 Th. kochendes und 301,8 Th. kaltes Wasser. In Salpetersäure ist es leicht auflöslich.

Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure erfolgt unter Chlorentwicklung, und Ammoniak bewirkt in der erhaltenen Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag von Jodstickstoff.

In Ammoniak löst es sich mit dunkelblauer Farbe auf.

Beim Erwärmen bis 200° C. verlor es in drei Versuchen 6,25 — 7,57 — 7,41 Proc. an Wasser.

0,937 des wasserfreien Salzes wurden beim Ausschlufs der Luft erhitzt. Es entwichen Jod und Sauerstoffgas, und es blieben 0,198 eines schwarzen Rückstandes, welcher jodfreies Kupferoxyd war. Demnach enthält das Salz:

		Rechnung.
Kupferoxyd	21,130	1 At. = 19,25
Jodsäure	78,870	1 - = 80,75
	100.	100.

Wenn der Wassergehalt $1\frac{1}{2}$ At. (6,38 Proc.) ausmacht, so ist das krystallisirte $= \dot{Cu}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{J}} + \dot{\bar{H}}^{1\frac{1}{2}}$ oder $2\dot{Cu}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{J}} + \dot{\bar{H}}^{3}$.

Jodsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Eine heifse gesättigte Auflösung von jodsaurem Kupferoxyd in Ammoniak setzt beim Erkalten ein dunkel-

lasurblaues Doppelsalz in prismatischen Krystallen ab, und aus der Mutterlauge fällt es durch Zusatz von Alkohol noch mehr, wo dasselbe im pulvrigen Zustande niederfällt. Beim Erhitzen zersetzt es sich wie die übrigen Verbindungen der Art; eben so durch Wasser, wobei sich ein hellblaues Pulver abscheidet, welches selbst nach langem Auswaschen noch ziemlich viel Jodsäure enthält, während die Flüssigkeit blau gefärbt ist.

1,919 Grm. gaben 0,282 Kupferoxyd und 1,669 jodsauren Baryt, = 1,1452 Jodsäure.

1,523 Grm. mit Kalihydrat auf die beim Zinksalze angeführte Art destillirt, lieferten 0,225 Kupferoxyd und 0,619 Salmiak (= 0,196 Ammoniak), welcher, mit Platinchlorid gefällt, nach dem Glühen des Doppelsalzes 1,122 Platin = 0,195 Ammoniak ergab. Hieraus folgt für die Zusammensetzung des Salzes:

	Versuch. I.	Versuch. II.	Rechnung.
Kupferoxyd	14,695	14,773	14,835 = 1 At.
Jodsäure	59,576	—	62,230 = 1 -
Ammoniak	—	12,811	12,837 = 2 -
Wasser als Verlust			10,098 = 3 -
			100

und die Formel $\dot{C}u\,\ddot{\ddot{J}} + 2NH^3 + \dot{H}^3$.

Jodsaures Quecksilberoxydul.

Eine ziemlich neutrale Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird vom jodsauren Natron sogleich und so vollständig gefällt, dafs bei einem Ueberschufs des letzteren die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird, und auch Schwefelwasserstoff in derselben eine rein weifse Fällung erzeugt.

Das jodsaure Quecksilberoxydul enthält kein gebundenes Wasser. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich

beim Erwärmen mit Chlorentwicklung leicht und vollkommen auf; durch Zusatz von Ammoniak wird aus dieser Auflösung Jodstickstoff gefällt, und zum Schwefelwasserstoff zeigt sie das Verhalten einer Quecksilberoxydauflösung, nur verwandelt sich das anfangs niederfallende Jodid etwas schwer in schwarzes Schwefelquecksilber. In Salpetersäure ist diefs Salz ziemlich schwerlöslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich vollkommen, indem es dabei in rothes Jodid, metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt; denn es ist:

$$\dot{\bar{Hy}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} = \underline{2\,Hy + 2\,J} + \underline{6\,O}$$

$$Hy + 2\,J = \text{Quecksilberjodid}$$

$$Hy \qquad 6\,O.$$

Jodsaures Quecksilberoxyd.

Diese Verbindung scheint zuerst von Colin untersucht worden zu seyn [1]), welcher fand, dafs sich beim Digeriren von Quecksilberoxyd mit Jod und Wasser ein saures und ein basisches Salz bilden, von denen das erstere aufgelöst bleibt, das basische aber zugleich mit dem entstandenen Jod niederfällt.

Die Quecksilberoxydsalze werden aus ihren Auflösungen durch jodsaures Natron nicht gefällt. Erwärmt man wäfsrige, mäfsig concentrirte Jodsäure mit dem auf trocknem Wege bereiteten, fein gepulverten Quecksilberoxyd, so läfst sich keine Wirkung beider Substanzen auf einander wahrnehmen. Wendet man dagegen das durch Aetzkali gefällte, noch feuchte Oxyd an, so verschwindet die gelbe Farbe desselben beim Erwärmen in der Säure sehr schnell, es wird weifs, löst sich aber nicht auf. Filtrirt man diese Verbindung und dampft die Flüssigkeit ab, so erhält man einen sehr geringen, fast nur aus Jodsäure bestehenden Rückstand.

Das gebildete Salz ist *neutrales* jodsaures Quecksil-

1) Gilb. Annal. Bd. XLVIII S. 283 und Bd. XLIX S. 219.

beroxyd, welches sich gegen Chlorwasserstoffsäure wie das Oxydulsalz verhält. Vermischt man diese Auflösung mit Zinnchlorür, so erfolgt ein zinnoberrother Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher nach längerer Zeit gelb wird (Jodür-Jodid). In der Hitze verwandelt sich das Salz vollständig in Jodid und entwickelt Sauerstoffgas.

1,838 Grm. wurden bis 150° erwärmt, sie verloren indefs nichts am Gewicht. Sie wurden nun in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das erhaltene Schwefelquecksilber, scharf getrocknet, betrug 0,813, worin, zufolge einer besonderen Untersuchung, 0,1337 Schwefel, und folglich 0,6793 Quecksilber enthalten waren, welche 0,733 des Oxyds entsprechen. Dem zufolge enthalten 100 Th. des Salzes:

		Rechnung.
Quecksilberoxyd	39,83	1 At. = 39,64
Jodsäure	60,17	1 - = 60,36
	100	100

und es ist also $\dot{H}y\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$.

Jodsaures Silberoxyd.

Schon Gay-Lussac hat diefs Salz untersucht und seine Eigenschaft, in Ammoniak auflöslich zu seyn, durch Zusatz von schwefliger Säure aber als Jodsilber wieder gefällt zu werden, zur Entdeckung der Jodsäure bei Anwesenheit von Chlor- und Jodwasserstoffsäure benutzt.

Um zu erfahren, ob sich die Jodsäure in neutralen oder schwach sauren Auflösungen durch Silbersalze vollkommen ausscheiden lasse, wurden 0,765 Grm. wasserfreies jodsaures Natron mit einem geringen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Der bei 120° getrocknete Niederschlag wog 1,09, welche bei der Annahme, dafs sie wasserfreies jodsaures Silberoxyd seyen,

0,6419 Jodsäure enthalten, was 83,908 Proc. des angewandten jodsauren Natrons beträgt. Da nun diefs Salz 84,18 Proc. Jodsäure enthält, so bestätigt dieser Versuch einerseits die Zusammensetzung desselben, wie sie die oben angeführten Analysen ergeben haben, und zeigt zugleich die Anwendbarkeit der Silbersalze zur Abscheidung der Jodsäure aus Flüssigkeiten, die neutral sind, aber auch schwach sauer seyn können, da das jodsaure Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure fast ganz unlöslich ist.

Am Lichte schwärzt es sich nicht, wenn es frei von Chlorsilber ist. Mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, verwandelt es sich in Chlorsilber, während Chlor und Jod frei werden. Beim Erhitzen verwandelt es sich, sowohl beim Zutritt als Ausschlufs der Luft, in Jodsilber. Aus 1,448 Grm. des Salzes erhielt ich 1,214 Jodsilber, woraus folgt, dafs 100 Th. enthalten:

		Rechnung.
Jodsilber	83,839	1 At. = 83,008
Sauerstoff	16,161	6 - = 16,992
	100.	100.

Löst man jodsaures Silberoxyd in Ammoniak auf und überläfst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so erhält man kleine glänzende Krystalle in Form von rechtwinklich 4seitigen Säulen. Sie sind aber keine Ammoniakverbindung, sondern krystallisirtes jodsaures Silberoxyd, und hinterliefsen beim Schmelzen in einem Versuche 83,153 Proc. Jodsilber.

Jodsaure Baryterde.

Obgleich man diefs Salz durch Auflösen von Jod in Barytwasser darstellen kann, so ist es doch zweckmäfsiger, besonders um einer Verunreinigung mit kohlensaurem Baryt zu entgehen, eine Auflösung von Chlor-

barium mit jodsaurem Natron zu vermischen, wobei das jodsaure Salz, wenn die Auflösungen concentrirt waren, sogleich niederfällt. Man weifs schon aus Gay-Lussac's Versuchen, dafs die jodsaure Baryterde im getrockneten Zustande Wasser enthält, doch scheint die Menge desselben noch nicht untersucht worden zu seyn. Das Salz verliert dieses Wasser vollständig bei einer Temperatur von 200° C.

I.	1,465 Grm. verloren 0,063 an Wasser.		
II.	1,322 Grm. gaben 0,052 desselben.		
III.	1,386	- -	0,056.
IV.	2,222	- -	0,082.
V.	2,382	- -	0,092.

Diese Versuche zeigen einen Wassergehalt von:

I.	II.	III.	IV.	V.	
4,300	3,933	4,040	3,690	3,862	Proc.

Diefs entspricht 1 At. Wasser im Salze, welches dem zufolge (und nach später noch anzuführenden Versuchen) in 100 Th. enthält:

Baryterde	30,388
Jodsäure	66,039
Wasser	3,573
	100.

und also mit $\dot{Ba}\ddot{J}+\dot{H}$ bezeichnet wird.

Der jodsaure Baryt ist, wie schon erwähnt, in Wasser sehr schwerlöslich; 1 Th. bedarf 1746 Th. kalten und 600 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Auch in Salpetersäure geschieht dieselbe schwer, und beim Erkalten oder beim Sättigen mit Ammoniak scheidet sich ein Theil in sehr kleinen Krystallen wieder aus. Chlorwasserstoffsäure dagegen löst das Salz sehr leicht auf; schon in der Kälte färbt sich die Säure dunkelgelb,

und es entwickelt sich Chlor mit Brausen. Ammoniak schlägt aus dieser Auflösung reichlich Jodstickstoff nieder, welcher die detonirende Eigenschaft in hohem Grade besitzt.

Jodsaure Strontianerde.

Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich am besten der oben angeführten Methode. Geschieht die Fällung in der Wärme, so erhält man einen pulvrigen Niederschlag; wurden die Flüssigkeiten hingegen kalt gemischt, so ist er, besonders nach einiger Zeit oder bei gröfserer Verdünnung, sehr deutlich krystallinisch. Der Unterschied beider beruht auf einer Verschiedenheit im Wassergehalte.

I. 2,949 Grm. des *heifs* gefällten Salzes erlitten beim Erwärmen bis 200° einen Verlust von 0,123. Der Rest wurde durch Glühen in einem offenen Tiegel vom gröfsten Theil des darin enthaltenen Jods befreit und sodann mit Schwefelsäure eingedampft, wodurch 1,172 schwefelsaurer Strontian erhalten wurden, welche =0,6605 Strontian sind.

Daraus folgt, dafs in 100 Th. enthalten sind:

		Rechnung.
Strontian	23,373	1 At. = 22,797
Jodsäure	72,457	1 - = 73,241
Wasser	4,170	1 - = 3,962
	100	100

und dafs das so bereitete Salz $=\dot{S}r\,\overset{\therefore}{J}+\dot{H}$ sey.

II. In dem *kalt* gefällten krystallinischen Salze bestimmte ich blofs die Menge des Krystallwassers:

1) 1,748 Grm. verloren 0,353 Wasser
2) 1,657 - - 0,333 -

wonach in 100 Th. enthalten sind:

	1.	2.	Rechnung.
Jodsaure Strontianerde	79,806	79,904	1 At. = 80,161
Wasser	20,194	30,096	6 - = 19,839
	100	100	100.

Diefs Salz ist folglich $\dot{Sr}\,\dddot{J} + \dot{H}^6$.

Die Eigenschaften der jodsauren Strontianerde sind im Allgemeinen die des Kalksalzes. Doch ist die Löslichkeit beider verschieden; denn 1 Th. des krystallinischen Salzes bedarf 342 Th. kalten und 110 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Hiernach kann die Angabe Gay-Lussac's, dafs das Salz sich in 4 Th. kalten und $\frac{4}{5}$ Th. kochenden Wassers löse, nur auf einem Irrthum beruhen. Gegen Säuren verhält es sich wie das Barytsalz.

Jodsaure Kalkerde.

Auch zur Darstellung dieses Salzes habe ich mich der angeführten Methode bedient. Der Niederschlag erscheint nicht augenblicklich, auch bleibt bei seiner gröfseren Löslichkeit stets eine ansehnliche Menge in der Flüssigkeit zurück. Er nimmt ebenfalls sehr bald eine krystallinische Beschaffenheit an. Zur Ausmittlung seines Wassergehalts wurden 1,487 Grm. bis 200° erwärmt, wodurch sie 0,28 an Gewicht verloren. Durch Einkochen des Rückstandes mit Schwefelsäure erhielt ich 0,45 schwefelsaure Kalkerde, welche 0,1868 Kalkerde entspricht. Diefs giebt für 100 Theile:

		Rechnung.
Kalkerde	12,567	1 At. = 11,875
Jodsäure	68,604	1 - = 69,365
Wasser	18,829	5 - = 18,760 [1])
	100	100.

Es ist also $= \dot{Ca}\,\dddot{J} + \dot{H}^5$.

An-

1) Ein anderer Versuch ergab den Wassergehalt zu 19,001 Procent.

An der Luft verwittern die Krystalle, indem ein Theil des Wassers entweicht.

In Betreff der Löslichkeit dieses Salzes sind die Angaben ganz verschieden. Nach Gay-Lussac soll es sich in 5 Th. heifsen Wassers auflösen [1]), Berzelius giebt dagegen [2]) an, dafs 400 Th. kaltes und 100 Th. kochendes Wasser dazu erforderlich seyen. Ich fand, dafs 1 Th. des oben beschriebenen Salzes 253 Th. kaltes und 74 Th. kochendes Wasser zur Auflösung bedarf.

Zu den Säuren verhält es sich wie die vorigen, doch löst es sich in Salpetersäure leichter auf; sättigt man diese Auflösung mit Ammoniak, so scheidet sich das Salz allmälig in erkennbaren prismatischen Krystallen aus.

Das Verhalten des jodsauren Baryts, Strontians und Kalks in höherer Temperatur ist, nach dem was Gay-Lussac in seiner oft angeführten Arbeit, insbesondere vom Barytsalze angiebt, höchst einfach. Demnach zerfällt dasselbe in Jod und Sauerstoffgas, welche entweichen, und in reine Baryterde, welche zurückbleibt. Betrachtet man indefs diese Angabe näher, so mufs es schon an und für sich sehr befremden, dafs die Baryterde sich in einer Atmosphäre von Jod und Sauerstoffgas mit keinem dieser Körper verbinden sollte, um so mehr, als Gay-Lussac selbst an einem anderen Orte erwähnt, dafs wenn man ätzenden wasserfreien Baryt in Joddämpfen erhitzt, eine Verbindung beider Stoffe stattfinde, die er ein *sous-jodure de baryte* nennt, und deren Natur der Gegenstand späterer Untersuchungen seyn wird.

Um das Erhitzen dieser Salze beim Ausschlufs der Luft vorzunehmen, und die Quantität, sowohl des Rückstandes, als auch des entwickelten Sauerstoffgases, mög-

1) S. Gmelin's Handbuch, Bd. I S. 654.

2) Lehrbuch, Bd. IV S. 283.

lichst genau bestimmen zu können, brachte ich das zuvor entwässerte Salz in eine kleine Porcellankapsel, und legte diese in eine Porcellanröhre, welche allmälig bis zum Rothglühen erhitzt werden konnte. Mittelst eines gebogenen Glasrohrs wurde das Gas theils über Quecksilber, theils über Wasser in einem getheilten Rohre auf die Art aufgefangen, wie man die Menge des Stickgases bei organischen Analysen zu bestimmen pflegt. Wurde das Gas über Wasser aufgesammelt, wobei allerdings durch Absorption kleine Fehler entstehen, so war zwischen dem Porcellanrohr und dem Gasleitungsrohr ein mit Chlorcalcium gefülltes angebracht, um den Zutritt von Wasserdämpfen zu der glühenden Masse zu verhindern. Die Zersetzung der Salze beginnt mit rascher Gasentwicklung schon vor dem Glühen, doch entbindet sich kein Gas mehr, sobald das Porcellanrohr einige Zeit in lebhafter Glühhitze erhalten wurde. Das Jod findet man an beiden Enden des Rohrs, die des Verschlusses wegen nicht erhitzt wurden, in dünnen rhombischen Blättchen krystallisirt. Nach vollständigem Erkalten wurde die Gasmenge gemessen, und die den Glührückstand enthaltende Kapsel, um jenen wägen zu können, aus dem Rohre herausgezogen.

Betrachten wir zunächst das Verhalten der jodsauren Baryterde unter diesen Umständen, so sind die Resultate von sieben Versuchen folgende:

I. 1,215 Grm. hinterliefsen 0,575 Rückstand und gaben 95,33 C.C. Gas (nach der Reduction auf 0° und 760 Millim. Barometerstand, wie bei allen folgenden, so wie der nöthigen Correction für die Feuchtigkeit in den Versuchen, wo das Gas über Wasser gemessen wurde), =0,1365 Grm.

II. 0,888 Grm. gaben 0,427 Rückstand; das Gas wurde nicht bestimmt.

III. 5,28 Grm. (in einem Glasrohr erhitzt, und das

Gas fortgeleitet, in dem Maafse als es sich entwickelte) lieferten 2,476 Rückstand.

IV. 1,572 Grm. gaben 0,73 Rückstand und 119,63 C.C. Gas, =0,17135 Grm.

V. 2,002 Grm. lieferten 0,931 Rückstand und 162,46 C.C., =0,2327 Grm. Sauerstoffgas.

VI. 1,438 Grm. gaben 0,676 Rückstand. Das Gas wurde nicht bestimmt.

VII. 3,412 Grm. lieferten 1,588 Rückstand.

Stellen wir nun diese Resultate zusammen, so ergiebt sich, dafs aus 100 Th. (wasserfreier) jodsaurer Baryterde durch's Glühen erhalten wurden:

nach	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Rückstand	47,325	48,085	46,894	46,438	46,503	47,030	46,541	Proc.
Sauerstoffgas	11,238	—	—	10,900	11,623	—	—	-

Diese Angaben an und für sich sind schon hinreichend, um zu beweisen, sowohl dafs der Vorgang beim Glühen des Salzes ein constanter sey, als auch, dafs nicht reine Baryterde zurückbleiben und sämmtlicher Sauerstoff der Jodsäure sich entwickeln könne. Denn die jodsaure Baryterde enthält nur 31,51 Procent Baryterde, und der Sauerstoff der Jodsäure macht 16,46 Procent aus.

Es war nun zuvörderst das weitere Verhalten dieses Glührückstandes zu untersuchen. Nimmt man aus den angeführten numerischen Werthen das Mittel (46,973 Proc. Rückstand und 11,253 Proc. Sauerstoffgas), und legt die bekannte Zusammensetzung des jodsauren Baryts zu Grunde, so ergiebt sich daraus die jenes Rückstandes. Denn wenn 100 Theile jodsaure Baryterde enthalten:

Baryterde	31,51	Barium	28,21	
		Sauerstoff	3,30	=19,76
Jodsäure	68,49	Sauerstoff	16,46	
	100	Jod	52,03	

so besteht der Rückstand aus:

		oder in 100 Theilen:		
Baryterde	31,51	67,09	oder Barium	60,08
Sauerstoff	5,21	11,09		18,10
Jod	10,25	21,82		21,82
Rückstand	46,97	100		100.

Wir wollen später untersuchen, wie grofs die relative Menge der Atome dieser Bestandtheile in dem Rückstande seyn möge, und zunächst seine sonstigen Eigenschaften näher erörtern.

Behandelt man ihn mit Wasser, so findet man in den meisten Fällen eine sehr geringe Menge Jodbarium, aber keinen freien Baryt in der Flüssigkeit. Die Gegenwart dieses Jodbariums, dessen Quantität niemals 1 Procent vom angewandten Salze ausmachte, scheint nur zufällig und dadurch bedingt zu seyn, dafs während des Erkaltens nach dem Glühen eine kleine Menge Jod sich auf den Rückstand niederschlägt, und auf etwas Baryterde wirkt, wenn Wasser hinzukommt. Die gelbliche Farbe des Glührückstandes wird auch nach dem Behandeln mit Wasser eine rein weifse. Uebergiefst man ihn nun mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sich dieselbe unter starker Chlorentwicklung sogleich gelb, was die Gegenwart einer Oxydationsstufe des Jods anzeigt. In Salpetersäure hingegen löst er sich schon in der Kälte ohne Gasentwicklung, und ohne Färbung leicht und vollständig auf; war diese Auflösung heifs geschehen und die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt, so setzt sich nach dem Erkalten salpetersaurer Baryt in Krystallen ab. Aus der leichten Auflöslichkeit in Salpetersäure schien sich die Abwesenheit der Jodsäure zu ergeben, da jodsaurer Baryt in dieser Säure sich ziemlich schwer auflöst. Setzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so *entsteht ein dunkel gelbbrauner Niederschlag*, der sich durch ein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak nicht

wieder auflöst. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, in Salpetersäure durch Erwärmen aufgelöst; und lieferte beim Erkalten die gelben rhomboëdrischen Krystalle *des basisch überjodsauren Silberoxyds* ($\dot{A}g^2 \overset{\cdots}{\ddot{J}} + \dot{H}^3$), welches Magnus und Ammermüller beschrieben haben [1]).

Es unterlag nun keinem Zweifel, dafs in der Auflösung des Glührückstandes *Ueberjodsäure* enthalten seyn mufste. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht in der salpetersauren Auflösung ein weifser gelatinöser Niederschlag *von basisch überjodsaurer Baryterde*, wie die nähere Untersuchung darthat, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit liefs sich keine merkliche Menge von Jod, wohl aber noch sehr viel Baryterde nachweisen.

Um das Verhältnifs des Baryts in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag zu dem in der Auflösung bleibenden auszumitteln, wurden 5,28 Grm. wasserfreier jodsaurer Baryt geglüht, der Rückstand, welcher 2,476 Grm. betrug, zuerst mit Wasser ausgezogen, und aus dieser Flüssigkeit durch Silbersolution 0,0515 Jodsilber, und durch Chlorbarium, nach Entfernung des Silberüberschusses, 0,031 schwefelsaurer Baryt gefällt, was 0,0277 Jod und 0,01814 Barium oder 0,0458 Jodbarium (0,869 Proc. vom angewandten jodsauren Baryt) ausmacht.

Der mit Wasser behandelte Rückstand, in Salpetersäure aufgelöst und mit Ammoniak im schwachen Ueberschufs gefällt, gab einen Niederschlag, welcher möglichst beim Abschlufs der Luft filtrirt und ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 100° betrug er 1,856; er enthielt indefs noch gebundenes Wasser, doch ist es schwer, genau die Menge desselben zu bestimmen, weil, wie anderweitige Versuche lehren, diese basisch überjodsaure Baryterde bei einer zwischen 150° und 180° liegenden Temperatur anfängt, sich theilweise in jodsaure Baryterde zu verwandeln, welche sich leicht schon daran zu

1) S. diese Annal. Bd. XXVIII S. 516.

erkennen giebt, dafs das Salz nun von Salpetersäure nicht mehr so leicht aufgelöst wird, wie zuvor. Da es jedoch nicht zu vermeiden ist, dafs der Niederschlag bei seiner gallertartigen Beschaffenheit während des Filtrirens und Auswaschens mit etwas kohlensaurer Baryterde verunreinigt werde, so wurde er von Neuem in Salpetersäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt. Er wog nun, bei 100° getrocknet, 1,76, so dafs also 0,096 kohlensaurer Baryt darin enthalten waren. Jene 1,76 wurden nun mit Schwefelsäure zersetzt und abgedampft, wodurch sich 1,299 schwefelsaurer Baryt ergaben, welche 0,852368 Baryt entsprechen.

Die von dem Ammoniakniederschlage (1,856) abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure gefällt, und 1,05 schwefelsaurer Baryt =0,68916 Baryt erhalten. Rechnet man hiezu noch 0,07447 Baryt aus den oben erhaltenen 0,096 kohlensaurem Baryt, so beträgt der Baryt im Ganzen 0,76363.

Es waren also an Baryt:

1) in dem mit Ammoniak gefällten Salze	0,85236
2) frei in der abfiltrirten Flüssigkeit	0,76363
3) in dem durch Wasser ausgezogenen Jodbarium	0,02027
	1,63626.

Dieser Barytgehalt macht in dem angewandten jodsauren Baryt 30,990 Proc. aus, was sehr nahe mit dem berechneten Gehalt (31,51 Proc.) übereinstimmt. Davon beträgt der durch Ammoniak fällbare Antheil 16,1[illegible] Proc., der nach der Fällung in der Auflösung enthaltene 14,46 Proc., was beinahe gleiche Mengen sind.

Ich will hier nicht die Versuche erörtern, welche angestellt wurden, um die Menge des Jods in dem Glührückstande auch direct zu bestimmen, weil sie kein ge-

nügendes Resultat geliefert haben. So glaubte ich das bei dem Erhitzen der jodsauren Baryterde freiwerdende Jod dadurch quantitativ bestimmen zu können, dafs ich metallisches Antimon an die Stellen des Apparats brachte, wo es sich condensiren mufste; allein es blieb dennoch ein Theil ungebunden, auch schien das gebildete Jodantimon durch Wasser nicht so leicht zersetzt werden zu können, dafs sich alle Jodwasserstoffsäure daraus hätte fällen lassen, und endlich hatte sich ein anderer Theil des Antimons in Oxyd verwandelt, welches in krystallinischer Form die Antimonstücke bekleidete. Eben so wenig gelang es, in der salpetersauren Auflösung die Ueberjodsäure vollkommen durch Silber zu fällen, und aus dem geschmolzenen Niederschlage ($Ag\,J + Ag$) das Jod zu berechnen, und auch die Reduction der Ueberjodsäure durch schweflige Säure gab kein hinreichend genaues Resultat.

Suchen wir uns nun eine Vorstellung von derjenigen Veränderung zu machen, welche der jodsaure Baryt in der Rothglühhitze erfährt, indem er einen Theil des Jods und Sauerstoffs verliert, so wäre wohl die einfachste die, nach welcher er sich unmittelbar in überjodsaure Baryterde verwandelt, analog dem bekannten Verhalten des chlorsauren Kalis. Allein die Temperatur, welcher das jodsaure Salz ausgesetzt wurde, scheint zu hoch zu seyn, als dafs Ueberjodsäure bei derselben bestehen könnte; leichter läfst sich erklären, warum sich kein Jodbarium bildet, wie es doch, in Uebereinstimmung mit dem chlorsauren Kali seyn sollte; denn das Jodbarium wird durch den gleichzeitig frei werdenden Sauerstoff zerlegt, das Jod entweicht und Baryt bildet sich, der mit der Ueberjodsäure zu einem basischen Salze verbunden bleibt. Die angeführten Versuche zeigen, dafs $\frac{4}{5}$ des Jods und $\frac{9}{5}$ des Sauerstoffs beim Glühen der jodsauren Baryterde entweichen. Nehmen wir also z. B.

an, dafs 5 At. des Salzes diese Zersetzung erleiden, so haben wir:

5 At. jodsaurer Baryt	$Ba^5 J^{10} O^{30}$
geben beim Glühen ab	$J^8 O^{18}$
und es bleiben zurück	$Ba^5 J^2 O^{12}$.

Diese Zusammensetzung hat der Glührückstand, welcher sich demnach als $Ba^5 O^5 + J^2 O^7$, d. h. als 4fach basische überjodsaure Baryterde darstellt. Das Sättigungsverhältnifs scheint beim ersten Anblick etwas ungewöhnlich; ich glaube aber, abgesehen davon, dafs man bis jetzt die basischen Salze solcher Säuren, welche 7 At. Sauerstoff enthalten, wenig kennt, durch die später anzuführenden Versuche zeigen zu können, dafs es vier Reihen von überjodsauren Salzen giebt, welche sich folgendermafsen bezeichnen lassen:

$\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, neutrale,

$\dot{R}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, einfach basische,

$\dot{R}^{2\frac{1}{2}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, anderthalbfach basische,

$\dot{R}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, 4fach basische.

Das Verhältnifs $1 : 2 : 2\frac{1}{2} : 5$ für die Sauerstoffmengen derjenigen Quantität Basis, welche mit 1 Atom der Säure verbunden ist, ist in der That kein ungewöhnliches unter den bestimmten chemischen Proportionen.

Unter den gemachten Voraussetzungen müfste die Menge des Rückstandes, welchen die jodsaure Baryterde beim Glühen liefert,

46,522 Proc.,

und die des Sauerstoffgases, welches dabei entbunden wird,

11,853 Proc.

betragen. Jene Zahl stimmt fast vollkommen mit den Resultaten des 4ten, 5ten und 7ten Versuchs überein,

und auch die für das Sauerstoffgas erhaltenen Zahlen entfernen sich nicht sehr von den berechneten. In dem Rückstande sind nun:

	nach der Rechnung:		nach dem Mittel der Versuche:	nach dem Versuch V:
Barium	28,214	60,646	28,214	28,214
Jod	10,404 oder	22,363	10,255	10,155
Sauerstoff	7,904	16,991	8,504	8,134
	46,522	100	46,973	46,503.

Dafs nun der Vorgang bei der Zersetzung der jodsauren Baryterde in der Hitze auch für das Strontian- und Kalksalz der nämliche sey, haben die Versuche mit diesen Salzen auf's Unzweideutigste dargethan, und die so eben angeführte theoretische Erklärung, wie mir scheint, um so mehr begründet.

Es möchte hier noch zu bemerken seyn, dafs die Quantität des Rückstandes, wie Versuche gezeigt haben, dieselbe ist, wenn die gasförmig entwickelten Producte in dem Maafse, als sie sich bilden, abgeleitet werden, woraus hervorgeht, dafs jener Rückstand kein secundäres Product ist, durch die Wirkung des Jods und Sauerstoffs auf die erhitzte Masse entstanden.

Jodsaure Strontianerde.

I. 0,901 des wasserfreien Salzes lieferten 0,352 Rückstand und 66,9 C.C. Gas, =0,0958 Grm.

II. 1,04 gaben 0,414 Rückstand und 91,44 C.C., =0,13097 Gas.

III. 1,311 lieferten 0,534 Rückstand und 112 C.C., =0,16085 Sauerstoffgas.

IV. 1,28 gaben 0,5145 Rückstand und 111,65 C.C., =0,1599 Sauerstoffgas.

Oder 100 Th. des Salzes gaben:

	I.	II.	III.	IV.
Rückstand	39,067	39,807	40,732	40,155
Sauerstoffgas	10,640	12,593	12,269	12,494

Nimmt man, wie beim Barytsalze, an, dafs 5 At. $\dot{Sr}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\not{J}}$ als Rückstand $\dot{Sr}^5\,\overset{\cdots}{\ddot{J}}$ geben, und 18 At. Sauerstoffgas frei werden, so müssen 100 Th. des Salzes

40,458 Proc. Rückstand
und 13,200 - Sauerstoffgas
liefern.

Die Zusammensetzung des Glührückstandes ist nach dieser Rechnung sowohl, als nach dem Mittel der drei letzten Versuche:

	Rechnung.	Versuch.
Strontium	20,072	20,072
Jod	11,585	10,624
Sauerstoff	8,802	9,548
	40,458	40,244.

Es würde überflüssig seyn, wenn ich die Eigenschaften dieses Rückstandes weiter anführen wollte; denn sie sind ganz die des Barytsalzes. Auch die durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung gefällte basisch überjodsaure Strontianerde unterscheidet sich nicht von der Barytverbindung.

Jodsaure Kalkerde.

Der Umstand, dafs die Kalkerde in ihrer Verwandtschaft zum Jod wie zum Sauerstoff den beiden vorigen Erden nachsteht, ist die Veranlassung, dafs die jodsaure Kalkerde, obgleich sie in der Hitze gewifs dieselbe Zersetzung wie das Baryt- und Strontiansalz erleidet, dennoch abweichende Resultate giebt, wenn die Temperatur etwas erhöht wird. Die nachfolgenden Versuche zeigen, dafs in diesem Falle die Menge des Rückstandes sich vermindert, die des entwickelten Sauerstoffgases (und

Jods) zunimmt, und wenn diefs nicht überall deutlich wird, so darf man nur berücksichtigen, wie schwer es ist, das bei so hoher Temperatur entwickelte Gas ohne Verlust zu erhalten.

I. 0,647 im wasserfreien Zustande gaben 0,151 Rückstand und 66,8 C.C. Gas.

II. 1,666 gaben 0,348 Rückstand.

III. Aus 1,111 wurden 0,346 Rückstand und 103,5 C.C Gas, =0,148249 Grm., erhalten.

IV. 1,155 lieferten 0,235 Rückstand und 138,5 C.C. Gas, =0,19838 Grm.

V. 1,118 hinterliefsen 0,353 Rückstand, das entwickelte Gas betrug 115,4 C.C., =0,16529 Grm.

VI. 0,96 gaben 0,274 Rückstand und 105,5 C.C. Gas, =0,1511 Grm.

Oder 100 Th. des Salzes haben gegeben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Rückstand	23,338	20,888	31,143	20,346	31,574	28,541
Sauerstoffgas	14,790	—	13,344	17,176	14,785	15,741

während sie unter der früheren Annahme, das nämlich $\frac{4}{5}$ des Jods und $\frac{3}{5}$ des Sauerstoffs entwickelt werden, hätten geben müssen:

Rückstand	33,336	Proc.
Sauerstoffgas	14,779	-

Dieser Rückstand enthält aber, besonders wenn er einer möglichst hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war, immer freie Kalkerde, in sofern der wäfsrige Auszug, in welchem sich nur eine geringe Menge Jodcalcium befindet, an der Luft sich mit kohlensaurer Kalkerde bedeckt und alkalisch reagirt. Im Uebrigen stimmt das Verhalten der salpetersauren Auflösung gegen Ammoniak und gegen Silbersalze ganz mit dem vom Baryt- und Strontiansalze angeführten überein.

Man kann nun aber das Residuum dieser drei jodsauren Salze auch noch anders betrachten, wenn man nämlich $Ba^6 J^2 O^{12}$ sich als $Ba J^2 + Ba^4 O^{12}$, d. h. als 1 At. Jodbarium und 4 At. eines Bariumsuperoxyds denkt, welches nicht das gewöhnliche, $Ba O^2$, ist, sondern dem Kaliumsuperoxyd KO^3 entspricht. Bei der Einwirkung des Wassers könnte dann eine Umlegung der Bestandtheile zu $Ba^5 O^5 + J^2 O^7$ stattfinden. Gegen diese Ansicht spricht aber sowohl der Umstand, dafs ätzende wasserfreie Baryterde beim Erhitzen in Sauerstoffgas nicht mehr als 1 At. desselben aufnehmen kann, wovon ich mich sowohl durch einen directen Versuch, als auch durch die Analyse des so erhaltenen Superoxyds überzeugt habe, welches ich in Uebereinstimmung mit Thenard's Angabe zusammengesetzt fand; nicht minder aber die Thatsache, dafs Strontium und Calcium auf trocknem Wege gar keine Superoxyde zu bilden scheinen, wenigstens ist mir ihre Darstellung nach Art des Bariumsuperoxyds nicht gelungen.

Dennoch glaubte ich, würde sich über die Gegenwart des supponirten Superoxyds in dem Glührückstande jener jodsauren Salze durch Erhitzen desselben in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas etwas entscheiden lassen. Ich ging nämlich von der Voraussetzung aus, dafs die Verbindung $Ba O^2$ im Wasserstoffgase $Ba O + \dot{H}$ geben müfste, wobei sich kein Wasser entwickeln kann, weil bekanntlich Barythydrat in höherer Temperatur das Wasser nicht abgiebt, während $Ba O^3$ unter gleichen Umständen $\dot{Ba}\dot{H} + \dot{H}$ bilden müfste. Zu dem Ende wurde eine Partie des Glührückstandes vom jodsauren Baryt in einem Strom von Wasserstoffgas, welches zuvor durch Kalilauge geleitet und durch Chlorcalcium getrocknet war, anfangs gelinde, dann stärker erhitzt. In einem gewissen Zeitpunkt entstand plötzlich ein intensives Glühen der Masse mit grünlichem Licht und Schmelzen, wobei die Bildung von Wasser deutlich bemerkt werden konnte.

Würde der Rückstand nach einiger Zeit mit Wasser behandelt, so zog diefs ziemlich viel *Aetzbaryt* und *Jodbarium* aus, aber der Rückstand enthielt neben freiem Baryt immer noch eine ansehnliche Menge Ueberjodsäure, wenn auch das Erhitzen im Wasserstoffgase ziemlich lange gedauert hatte. Der Glührückstand der jodsauren Strontianerde verhielt sich eben so, nur entstand nicht das lebhafte Verbrennungsphänomen.

Als ich nun Bariumsuperoxyd in Wasserstoffgas erhitzte, zeigte sich dieser Verbrennungsprocefs ganz in derselben Art, aber *auch hier konnte man deutlich die Bildung von Wasser wahrnehmen.* Ich bin geneigt, den Grund davon sowohl in der momentanen Temperaturerhöhung bis zum Weifsglühen, wobei leicht doch ein Theil des Wassers sich verflüchtigen kann, als auch darin zu suchen, dafs in allen diesen Fällen die schmelzende Masse das Glas angreift und selbst theilweise in Flufs bringt, wobei sich gewifs kieselsaure Baryterde bildet.

Dennoch ist es mir gelungen, durch Behandlung von Jodbarium mit dem gewöhnlichen Bariumsuperoxyde die Bildung der Ueberjodsäure nachzuweisen. Mengt man beide Substanzen möglichst genau und behandelt sie alsdann mit Wasser, so findet man darin keine Ueberjodsäure; erhitzt man aber das Gemenge bis zum schwachen Glühen und zieht mit Wasser das überschüssige Jodbarium aus, so findet man im Rückstande, nach der Auflösung in Salpetersäure, sowohl durch Silbersalze als durch Ammoniak eine bedeutende Menge Ueberjodsäure. Der Vorgang ist leicht einzusehen, wenn 1 At. Jodbarium und 8 At. des Superoxyds auf einander wirken.

1 At. Jodbarium	$=Ba + J^2$	
8 - Bariumsuperoxyd	$=Ba^8$	$+O^{16}$
	$Ba^9 + J^2 + O^{16}$	

daraus entstehen 1 At. Ueberjodsäure		$J^2 + O^7$
9 - Baryt	Ba^9	O^9.

Ich habe aufserdem das Verhalten des Glührückstandes vom Baryt- und Strontiansalz in Chlorgas untersucht, ursprünglich in der Absicht, den Jodgehalt auf diese Art zu bestimmen. 1,1015 Rückstand von jodsaurem Baryt, einem Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt, verwandelten sich in 1,001 Chlorbarium, welche 59,923 Proc. Barium in diesem Rückstande anzeigen (die Rechnung giebt 60,08), woraus hervorgeht, dafs sämmtliches Jod als Chlorjod verflüchtigt war. Eben so verhält sich der Rückstand von jodsaurem Strontian.

Basisch überjodsaure Baryterde.

Es bleibt mir noch übrig, das durch Ammoniak aus der Auflösung des Glührückstandes gefällte basische Salz mit demjenigen zu vergleichen, welches man erhält, wenn man zu einer Auflösung von basisch überjodsaurem Natron in verdünnter Salpetersäure ein Barytsalz und Ammoniak setzt. Beide sind nach allem, was sich beobachten läfst, identisch. Das aus dem jodsauren Baryt erhaltene hatte, bei 100° getrocknet, durch Zersetzung mit Schwefelsäure einen Gehalt von 48,43 Proc. Baryt ergeben. Bei 150° hatte es 4,67 Proc. Wasser verloren.

I. 0,615 Grm. des aus basisch überjodsaurem Natron bereiteten Salzes verloren bei 150° 0,033 an Wasser, und verwandelten sich schon unter 200° grofsentheils in jodsauren Baryt.

0,5575 lieferten nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,41 schwefelsauren Baryt, =0,269 Baryt.

II. 0,542 verloren unter denselben Umständen 0,026, und lieferten 0,398 schwefelsauren Baryt, =0,26119 Baryt.

III. 0,363 wurden in Salpetersäure gelöst, und durch Fällung mit Schwefelsäure 0,262 schwefelsaurer Baryt, =0,1719 Baryt, erhalten. Aus dem Filtrat wurde, obgleich ein Ueberschufs von Schwefelsäure vorhanden war, durch Ammoniak noch ein geringer Niederschlag erhalten, in welchem noch 0,002 Baryt enthalten waren.

Diesen Versuchen zufolge enthält das Salz

	aus jods. Baryt:	aus bas. überjods. Natron:		
		I.	II.	III.
Baryt	48,43	48,264	48,191	47,918
Ueberjodsäure	46,90	46,370	47,012	
Wasser	4,67	5,366	4,797	
	100	100	100	

Hieraus folgt für das Salz eine Zusammensetzung aus 5 At. Baryt, 2 At. Ueberjodsäure und 5 At. Wasser, $=\dot{Ba}^5 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}}{}^2 + \dot{H}^5$, für welche die Rechnung giebt:

Baryt	48,299
Ueberjodsäure	46,024
Wasser	5,677
	100.

Die Zusammensetzung $\dot{Ba}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}}$ giebt ganz andere Zahlenwerthe. Ist aber die erstere richtig, so mufs bei der Fällung vom basisch überjodsauren Natron mit einem Barytsalze Säure frei werden. Da aber jenes in Wasser höchst schwerlöslich ist, und aufserdem alkalisch reagirt, so gab ein deshalb angestellter Versuch kein befriedigendes Resultat; die Flüssigkeit war neutral.

Ich habe, wiewohl vergeblich, gesucht, diesem Salze durch Behandlung mit Ammoniak einen Theil der Säure zu entziehen und es in ein noch basischeres zu verwandeln. Schon oben wurde das Verhältnifs nachgewiesen, welches die Multipla der Basis in den basischen Salzen der Ueberjodsäure beobachten.

II. *Beschreibung einer Thermosäule für constante Ströme; von H. W. Dove.*

Bei der gewöhnlichen Construction der für Leitungswärme bestimmten Thermosäulen, wie sie Nobili angegeben hat, endigen die abwechselnden Enden in zwei horizontalen Flächen. Diefs ist sehr unbequem, wenn man durch Thermometer die an den abwechselnden Enden stattfindende Temperatur messen, oder die Koch- oder Schmelzpunkte zweier Substanzen anwenden will. Das auf Taf. II Fig. 20 abgebildete Instrument, welches Parallelsäule heifsen mag, beseitigt diesen Uebelstand. Ein horizontaler, 14 Zoll langer, 17 Linien breiter, durch einen Axenschnitt entstandener halber Cylinder *ab* von einer isolirenden Substanz ist mit 100 gebogenen Eisen- und Platindrähten bedeckt, welche seine Peripherie in der Weise berühren, dafs alle Eisendrähte in einer rechts, alle Platindrähte in einer links gewundenen Spirale liegen, die zusammengeflochtenen, unten gleich weit hervorragenden Enden aber zwei der Axe des Cylinders parallele Linien bilden. Diese tauchen in zwei eben so lange, $7\frac{1}{2}$ Linien breite, hartgelöthete Messinggefäfse *cd* und *ef*, zur Aufnahme des Oels oder einer Flüssigkeit, ein, unter welchen sich eben so lange Kästchen *gh* mit Schiebern *lm* befinden, um als Lampen zu dienen. Die Temperatur in den oberen Kästchen kann nun leicht durch Thermometer bestimmt werden. Die Enden des Eisendrahtes sind um einen Kupferstift *n*, die des Platindrahts um einen Stift *o* gewickelt, und bilden die Pole der Säule. Die Klemmschrauben an denselben sind dazu bestimmt, die Enden des schliefsenden Leiters aufzunehmen. Diese Construction bietet aufserdem den Vortheil, dafs man durch Verschieben der Kästchen eine beliebige Anzahl Paare in Wirksamkeit setzen kann, wobei die ausfallenden Paare als verlängerte Poldrähte dienen. Eine Holzleiste *pq* an der oberen Seite des Cylinders drückt die Drähte fest. Die Dicke des Eisendrahts ist $\frac{1}{3}$, die des Platindrahts $\frac{1}{6}$ Linie. Der Mechanicus Martin hieselbst hat diesen Apparat mit grofser Sorgfalt ausgeführt.

III. *Ueber das Sulphosinapisin, das Erucin, den scharfen Stoff und die Säure des weifsen Senfs; von Eduard Simon in Berlin.*

Die Methode, die ich befolgte, um das Sulphosinapisin aus dem weifsen Senfsaamen zu scheiden, habe ich Bd. XXXXIII S. 651 dieser Annalen mitgetheilt, und zwar bei der Gelegenheit, als ich auf den Unterschied zwischen dem Sulphosinapisin des weifsen Senfes (*Sinapis alba*) und dem Sinapisin des schwarzen Senfes (*Sinapis nigra*) aufmerksam machte. Der weifse Senf giebt, wie schon gesagt, dem Spiritus, womit man ihn auszieht, keine Schärfe ab, man scheidet aber durch Weingeist Sulphosinapisin aus diesem Saamen. Die Bereitungsart dieser Substanz ist also ganz der Bereitung des Amygdalins der bittern Mandeln ähnlich, und das Sulphoninapisin ist, wie der Erfolg meiner heutigen Arbeit zeigen wird, eben so fertig im weifsen Senfsaamen gebildet, wie das Amygdalin in der bitteren Mandel gebildet präexistirt. So grofs aber die Aehnlichkeit dieser beiden Stoffe in der Art ihrer Gewinnung ist, so grofs ist auch ihre Verschiedenheit im Verhalten gegen andere Körper, namentlich gegen Emulsin. Ich habe Bd. XXXXIII S. 404 dieser Annalen mitgetheilt, auf welche Weise ich mir Emulsin aus sechs verschiedenen Saamen bereitet habe. Alle diese Emulsine erzeugen mit Amygdalin ätherisches Mandelöl und Blausäure, auf das Sulphosinapisin wirkt aber keins dieser Emulsine. Da ich aber noch immer wähnte, das Sulphosinapisin sey das Schärfe erregende Princip des Saamens, so wie das Amygdalin das erregende Princip des ätherischen Mandelöls ist, so schien es mir wichtig, die Natur des scharfen Stoffes desselben kennen zu lernen, und ging ich von der Ansicht aus, dafs ein Mit-

tel aufzufinden seyn müsse, wodurch dieser scharfe Stoff in Sulphosinapisin, oder dieses letztere in scharfen Stoff umzuwandeln sey. Ich hatte bei Uebernahme dieser so sehr mühsamen Arbeit nur *diese* Absicht, weshalb ich manches, was in dieser Untersuchung noch zu thun ist, wie z. B. die Bestimmung der Salze, welche die Säure bildet, die nähere Bestimmung des Erucin etc., für jetzt unberücksichtigt gelassen habe.

Wenn man weifsen Senf in einer Destillirblase vermittelst Dämpfe destillirt, so hat das übergehende Wasser, die Menge des Saamens mag noch so grofs seyn, einen durchaus faden Geruch und Geschmack, und es findet sich auch nicht die geringste Spur von ätherischem Oele im Destillate. Oeffnet man das Destillationsgefäfs, so hat der schleimige Rückstand alle im Saamen befindliche Schärfe verloren; und man überzeugt sich sehr leicht, dafs die Hitze in Verbindung mit Wasser eine Zersetzung des scharfen Stoffes hervorgebracht habe.

Macht man eine Emulsion von einem Viertelpfund weifsen Senfs mit einem Quart Wasser und prefst sie durch ein leinenes Tuch, so hat die entstandene Milch die ganze Schärfe des Saamens. Erwärmt man sie, um sie zu concentriren, so geht, wenn selbst der Kochpunkt noch lange nicht erreicht ist, alle Schärfe fort, ohne dafs man mit irgend einem Sinne das Entweichen eines scharfen Dampfes gewahrt; mithin ein abermaliger Beweis, dafs Hitze in Verbindung mit Wasser eine Zersetzung der Schärfe veranlafst hat.

Giefst man zu einer Emulsion (wie oben bereitet) Spiritus oder eine ganz dünne Lösung von kohlensaurem Kali, so ist die Schärfe im Augenblick zerstört, ohne dafs dieselbe durch Säure wieder herzustellen ist, mithin wirken auch diese Gegenstände zersetzend auf den fraglichen Stoff.

Versucht man eine Emulsion von weifsem Senf zu filtriren, was wegen der schleimigen Beschaffenheit der-

selben sehr langsam geht, so läuft ein fades saures Wasser ab, das Emulsin auf dem Filtrum hat Schärfe, aber so wie es an der Luft austrocknet, ist alle Schärfe verschwunden; mithin ein Zeichen, dafs auch die Atmosphäre zerstörend auf den fraglichen scharfen, an Emulsin gebundenen Stoff wirkt.

Eine Emulsion unter der Luftpumpe getrocknet, liefert dieselben Resultate, und eignet sich, der kleinen Mengen halber, nicht zu Versuchen. Ich schlug daher folgenden Weg ein, um die Emulsion rasch zu trocknen:

Ich legte 24 Bogen höchst loses graues Löschpapier auf einander, über dasselbe breitete ich ein grofses Stück Leinwand aus. Auf diese gofs ich ein Quart Emulsion von weifsem Senf, bedeckte das Ganze darauf mit einem anderen leinenen Tuche, und auf diefs obere Tuch legte ich so viel trockne Waschschwämme, wie darauf Platz hatten. Sowohl das unterliegende Papier, wie die überliegenden Schwämme, die überdiefs oft mit den Händen ausgedrückt wurden, zogen nun die Feuchtigkeit aus der Emulsion begierig an, und ich hatte auf diese Weise in kurzer Zeit eine, bei ziemlichem Luftabschlufs getrocknete Masse; aber so wie diese ganz trocken war, war auch die Schärfe verschwunden.

Aus allen diesen mifslungenen Versuchen sah ich, dafs der scharfe Stoff sehr leicht einer Zersetzung unterliege. Weingeist giebt dem weifsen Senfsaamen keine Schärfe, diefs war mir durch die Bereitung des Sulphosinapisin bekannt; ich wandte mich daher zum Aether.

Weil aber bei Behandlung eines ölreichen Saamens mit Aether das fette Oel viele Schwierigkeiten macht, indem es sich ebenfalls darin löst, so liefs ich eine Quantität zermahlenen Senf im Wasserbade erwärmen, und darauf in einer Schraubenpresse tüchtig abpressen. Nachdem diese letzte Operation nochmals wiederholt war, hatte ich ungefähr 25 Proc. eines hellgelben, geschmacklosen, fetten Oels; dieser möglichst gut entölte Saamen

wurde nun gestofsen und zwei Mal mit Aether ausgezogen, der Aether nach dem Abpressen und Filtriren im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand im Destillations-Cylinder bestand aber fast nur aus fettem Oele; ich erhielt auf diese Weise etwa noch 5 Proc. Da der Saamen durch das Erwärmen den höchsten Grad von Trokkenheit erlangt hatte und beim Einweichen in Wasser sehr scharf wurde, so befeuchtete ich nun das Ganze mit Wasser und zog diese angefeuchtete Masse vermittelst Aether aus, die ich, um demselben mehr Eingang zu verschaffen und um die Masse besser pressen zu können, mit Hechsel (geschnittenem Roggenstroh) vermengte. Der Aether wurde auch augenblicklich so scharf, dafs, als mir Etwas davon über die Hand lief, dieselbe rosenartig entzündet wurde und mir mehrtägige heftige Schmerzen verursachte. Nachdem der Aether das erste Mal abgeprefst war, zeigte der Saamen noch Schärfe auf der Zunge; deshalb wurde das Ausziehen mit Aether nochmals wiederholt, worauf er aller Schärfe beraubt war. Der Aether wurde nun abdestillirt; in dem Destillations-Cylinder blieb eine extractartige Masse von so grofser Schärfe, dafs ich sie nur mit dem Weichharz des Pfeffers vergleichen kann, ich glaube sogar, dafs sie dasselbe an Heftigkeit noch um Vieles übertrifft. Hiermit hatte ich gewissermafsen die erste mir gestellte Aufgabe gelöst; die Schärfe des Saamens, die ihm das Wasser gegeben, war gewissermafsen isolirt da.

Wenn man Senfsaamen, dem man, wie oben, mittelst Wasser Schärfe gegeben und diese Schärfe mittelst Aether genommen hat, hernach mit Alkohol von 90 Proc. nach Tralles auszieht, so kann man aus dieser weingeistigen Tinktur noch Sulphosinapisin krystallisiren; denn dieser letztere Stoff ist, wie bekannt, in Aether nicht löslich, man erhält es sogar sehr frei von fettem Oele, dagegen sehr innig mit Zucker vermischt, der die Krystallisation des Sulphosinapisins sehr erschwert. Der Spi-

ritus wird nämlich, da der Aether sehr wenig Wasser auszieht, durch das Wasser, welches, nach Absonderung der Schärfe, noch ganz im Senf enthalten ist, sehr geschwächt, und wird als schwacher Spiritus sehr gut zur Lösung des Zuckers geeignet. Die Zerstörung desselben mittelst Ferment, wie diefs Liebig und Wöhler beim Amygdalin thun, hat mir nicht gelingen wollen; ich setze auch deshalb blofs auf die Erfahrung, dafs Senf, der seiner Schärfe beraubt ist, noch Sulphosinapisin giebt, grofsen Werth, weil es beweist, dafs Sulphosinapisin nicht scharfen Stoff erzeugen, oder umgekehrt, man den scharfen Stoff nicht zu Sulphosinapisin umwandeln kann, wie ich mir diefs früher vorgestellt hatte, und welches eigentlich den zweiten Theil der mir gestellten Aufgabe ausmachte. Dafs sie indefs in einer wichtigen Beziehung zu einander stehen, wird sich weiter unten ergeben.

Uebergiefst man trocknen, von Oel befreiten weifsen Senf mit absolutem Alkohol, so wird die Flüssigkeit weder sauer noch scharf.

Uebergiefst man eben solchen Senf, statt mit Alkohol, mit Wasser, so wird er augenblicklich nicht allein sehr sauer, sondern auch sehr scharf.

Nimmt man trocknem weifsen Senf mittelst Alkohol alles Sulphosinapisin [1]), so wird ein solcher Senf, wenn der Alkohol ganz ausgeprefst und ausgetrocknet ist, beim nachmaligen Befeuchten mit Wasser weder sauer noch scharf.

Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dafs Was-

1) Um den Senf ganz vom Sulphosinapisin zu befreien, thut man am besten, man befeuchtet ihn nur stark mit Alkohol, und läfst den Spiritus jedesmal, wenn er einige Zeit mit dem Saamen in Berührung gewesen ist, in einer Schraubenpresse abpressen. Diefs Verfahren, welches eher zum Ziele führt, als wenn man jedesmal viel Alkohol anwendet, mufs so oft wiederholt werden, bis der Saamen erschöpft ist, das heifst, bis Alkalien dem Saamen nicht mehr das bekannte Sulphosinapisin-Gelb geben, oder bis der Saame, in Wasser aufgeweicht, nicht mehr scharf wird.

ser sowohl wie Sulphosinapisin, aber das Eine nicht ohne das Andere, zur Erzeugung des scharfen Stoffes und der Säure wirksam sind. Ehe ich mich aber darüber ausspreche, wie diefs geschieht, gehe ich zum scharfen Extract zurück.

Das aus angefeuchtetem, entöltem, weifsem Senfsaamen vermittelst Aether bereitete scharfe Extract ist sehr sauer. Löst man es gleich, nachdem der Aether abdestillirt ist, in Spiritus, so erleidet es bald eine Veränderung, indem es deutlich anfängt nach Schwefelwasserstoffgas zu riechen, dessen Anwesenheit ein mit Bleisolution bestrichenes Papier zu erkennen giebt. Gerade in der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanz liegt aber die Schwierigkeit der Untersuchung, und hat es wohl auch hierin seinen Grund, dafs man, bei öfters ganz gleich geleiteten Wiederholungen dieser Arbeit, von einander abweichende Resultate erhält.

Setzt man diefs in Spiritus gelöste scharfe Extract der Luft aus, so entstehen, wenn der Spiritus verdampft, zwei Flüssigkeiten, eine obenauf schwimmende wäfsrige, welche sehr sauer ist, und eine weichharzige braune scharfe Masse, die den Boden der Schale bedeckt. Trennt man sie und schüttelt die braune Harzmasse ferner mit Wasser, so kann man ihr einen grofsen Theil Säure nehmen, jedoch gelingt die völlige Abscheidung der Säure mit blofsem kalten Wasser nicht. Eher erreicht man diesen Zweck, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, wobei sich ein ekelhafter schwefelartiger, auf eine Zersetzung deutender Geruch entwickelt; und noch schneller geht die Entsäurung des Extracts vor sich, wenn man dem Wasser ein Alkali zusetzt. Ist die Entfernung der Säure genau betrieben, so hat das Extract, es sey durch heifses Wasser, oder durch ein Alkali entsäuert, mit der Säure auch alle Schärfe verloren. Besonders wichtig ist aber der Umstand, dafs diefs scharfe Extract

im scharfen und sauren Zustande beim Kochen mit Königswasser durch Baryt eine grofse Menge Schwefel zu erkennen giebt, während das seiner Schärfe beraubte Harz auch nicht eine Spur Schwefel mehr enthält, mithin beruht die Schärfe auf einer Schwefelverbindung, und indem diese durch Luft, durch nasse oder trockne Hitze, oder durch ein Alkali zersetzt wird, wird das Extract sowohl wie der Senf selbst entschärft, wodurch sich die sonderbaren Erscheinungen erklären, die ich beim Eingang meiner heutigen Bemerkungen über Senf-Destillationen und Emulsionen mitgetheilt habe. — So unwahrscheinlich es klingt, dafs eine Schwefelverbindung die Ursache der Schärfe seyn soll, so kann ich diefs doch durch mehrere Beispiele, selbst bei anderen Pflanzenstoffen, darthun. Wenn man das ätherische Oel des schwarzen Senfs (*Sinapis nigra*) mit einem feuerbeständigen Aetzalkali erhitzt, so wird dem Oel alle Schärfe geraubt; die übrigbleibende krystallinische Substanz, über die ich seiner Zeit beim Sinapisin mehr mittheilen werde, ist meines Dafürhaltens nichts weiter als entschwefeltes Senföl, aber ohne alle Schärfe. Das Sinapisin des schwarzen Senfes giebt nur mit dem schwefelhaltigen Emulsin desselben Saamens Senföl; den Grund davon suche ich darin, dafs den Mandel- und Mohn-Emulsionen der Schwefel fehlt. Der Meerrettig (*Cochlearia armoracea*) verdankt seine Schärfe sicherlich nicht der darin befindlichen kleinen Menge ätherischen Oeles, denn wenn diese Wurzel im zerriebenen Zustande nur einige Stunden der Luft ausgesetzt wird, so verliert sie den gröfsten Theil ihrer Schärfe, und behält nur so viel, wie das ätherische Oel hervorbringt [1]). Die Schärfe der Zwiebeln, des

1) Sollte nicht auch der übelriechende Athem, den diese Wurzel bei Denjenigen, die sie geniefsen, hervorbringt, in der Schwefelverbindung zu suchen seyn? Auch habe ich bemerkt, dafs die blanken Destillationsgefäfse, worin Meerrettig destillirt wird, durch ihr Beschlagen deutlich Schwefel zu erkennen geben.

Schwefelkohlenstoffes, der Zeise'schen Xantogen-Säure verdienen hier wohl mit Recht Erwähnung.

Hat man das scharfe ätherische Extract des weifsen Senfes von Säure und Schärfe befreit, so ist der Rückstand ein in Aether und Alkohol lösliches Weichharz, welches nicht krystallisirt, und überhaupt keine interessanten Eigenschaften weiter zeigt.

Löst man das scharfe Extract nicht in Alkohol gleich nachdem der Aether abdestillirt ist, wie diefs oben geschehen ist, sondern läfst es in einer offenen Schale stehen, so erzeugen sich kleine harte Pünktchen darin, die sich nach einigen Tagen völlig ausgeschieden haben; ich glaubte diefs sey Sulphosinapisin, welches sich in der grofsen Menge Aether mit aufgelöst hätte, indefs wurde ich eines Anderen belehrt, als ich sah, dafs diese Pünktchen beim nachherigen Auflösen des Extractes in Spiritus auf dem Filtrum zurückblieben.

Sulphosinapisin ist bekanntlich in Wasser, Salmiak, Spiritus, in Weingeist, in Säuren, in Aetz- und kohlensauren Alkalien löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl unlöslich, färbt Eisensolutionen roth, wird von Alkalien intensiv gelb gefärbt, und enthält Schwefel. Der neue Körper, für den ich den Namen *Erucin* vorschlage, ist in Wasser und Salmiakspiritus unlöslich, in Spiritus nur bei starkem Kochen löslich, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpenthinöl, wird von Alkalien, worin er sich nicht löst, nicht gelb gefärbt, ertheilt den Eisensolutionen keine rothe Farbe und enthält keinen Schwefel. Um ihn rein zu erhalten, befreit man ihn durch Bespritzen mit Alkalien auf dem Filtrum vom Weichharz, hierauf löst man ihn in spiritushaltigem Aether, läfst diesen an der Luft verdampfen und befreit ihn von der spiritushaltigen Mutterlauge, sammelt ihn auf einem Filtrum und bespritzt ihn mit Salmiakspiritus, wodurch auch die letzten Spuren von anhängendem Sulphosinapisin entfernt werden. Er fällt aus

der ätherischen Lösung als ein feines gelbweifses Pulver, ohne krystallinisches Gefüge, nieder. Welche Rolle er bei der Senfzersetzung spielt, vermag ich nicht zu entscheiden; mein Vorrath ist noch sehr gering, und habe ich es nur bei der letzteren Bearbeitung des Saamens isolirt erhalten, indem ich es bei den früheren, wo ich ihn für Sulphosinapisin hielt, nicht beachtet habe.

Die Säure des Senfes erhält man, wie schon gesagt, durch Behandeln des scharfen ätherischen Extracts mit Wasser. Sie ist früher wegen ihrer Reaction auf Eisen für Schwefelblausäure gehalten worden, sie unterscheidet sich aber von dieser besonders dadurch, dafs sie nicht destillirbar ist, weshalb sie die ihr später gegebene Benennung: Schwefelsenfsäure, vollkommen verdient; aber ihre Krystallisationsfähigkeit ist, glaube ich, nirgend erwähnt. Um sie zu krystallisiren, dampft man die wäfsrige Lösung bei höchst gelinder Wärme zur Trockne. Bei etwas zu hoher Temperatur zeigt der stechende Geruch von schweflichter Säure sogleich eine Zersetzung. Ist diefs Abdampfen aber gehörig vorsichtig ausgeführt, so befreit man nur die erhaltene trockne röthliche Masse durch Aether vom Weichharz; die Säure löst sich schwerer in Aether, bleibt zurück, und wird aus Alkohol, worin sie sehr löslich ist, krystallisirt.

Diese Säure wirkt gleich dem Sulphosinapisin auf Eisen, weshalb beide Substanzen früher für identisch gehalten wurden, indefs fehlt bei der Säure die gelbe Reaction durch Alkalien, und überdiefs ist Sulphosinapisin kein saurer, sondern ein indifferenter Körper; es läfst sich aber aus der angeführten Aehnlichkeit zwischen Sulphosinapisin und Schwefelsenfsäure vermuthen, dafs beim Befeuchten des Senfes die letztere aus ersterem gebildet werde. Ich habe eine grofse Menge von Versuchen gemacht, und keine Mühe gescheut, diese Umwandlung darzuthun; indefs giebt mir der Erfolg der Versuche nicht das Recht, dieselbe (wodurch eine Zersetzung des Was-

sens bedingt würde) zuversichtlich auszusprechen. Säuren, womit man das Sulphosinapisin behandelt, lassen diesen Stoff entweder wieder unverändert abscheiden, oder es erfolgt, wie z. B. bei der Salpetersäure, wo der Schwefel der Substanz gesäuert wird, eine totale Entmischung; Alkalien wirken eben so. Eine Lösung des Sulphosinapisins in Wasser wird zwar durch die Pole einer galvanischen Säule, indem das Wasser zersetzt wird, gesäuert, indeſs bedarf es noch sehr der Bestätigung, ob es Schwefelsenfsäure ist. Alle Versuche, die ich anstellte, um die Säure in Sulphosinapisin zu verwandeln, blieben ebenfalls ohne Erfolg. Wenn man das saure scharfe Senfextract aus einer Retorte destillirt, so geht eine Säure über, die auf Eisen wie Schwefelsenfsäure wirkt, indeſs ist diese Säure nur ein Product der durch starke Erhitzung bewirkten Zersetzung. Man bemerkt deshalb in den verschiedenen Perioden der Destillation anfangs Schwefelwasserstoffgas, späterhin schweflichte Säure und zuletzt Ammoniak in so groſser Menge, wie man bei der trocknen Destillation einer thierischen Substanz erhält; dieſs beweist, daſs man es mit einem stickstoffhaltigen Körper zu thun hat, und es wäre wohl möglich, daſs beim Schärfen des Senfes durch Wasser sich ein Körper, ähnlich der Zeise'schen Xanthogensäure, bilde, wenigstens sind alle Bestandtheile derselben zugegen. Daſs diese frisch bereitete Xanthogensäure auf Eisen röthend wirkt, und eine dem Senf ähnliche Schärfe hat, giebt dieser letzten flüchtigen Bemerkung einige Wahrscheinlichkeit.

Es geht mithin aus meiner Untersuchung des weiſsen Senfs als erwiesen hervor:

1) Daſs die Schärfung dieses Saamens, obgleich sie durch Wasser erregt und durch Spiritus verhindert wird, auf ganz anderen Principien beruht, als die Schärfung des schwarzen Senfs durch Wasser.

2) Daſs das Sulphosinapisin nicht, wie ich es ver-

muthete, dem Amygdalin oder Sinapisin des schwarzen Senfes analog sey, indem durch Emulsin kein ätherisches Oel daraus gebildet wird.

3) Dafs weifser Senf, nachdem ihm Sulphosinapisin genommen ist, durch Wasser weder scharf noch sauer wird.

4) Dafs dagegen Sulphosinapisin und Wasser gemeinschaftlich wirken müssen, um Schärfe und Säure zu erzeugen.

5) Dafs die Schärfe in einer Schwefelverbindung besteht.

6) Dafs ein bis jetzt unbeachteter neuer Körper, Erucin, darin enthalten ist.

Unbewiesen, aber dennoch wahrscheinlich ist es, dafs beim Befeuchten des Saamens mit Wasser eine Zersetzung des letzteren erfolgt, dafs das Sulphosinapisin die Schwefelsenfsäure bilde, während die übrigen Bestandtheile des Wassers und des Senfes zu einer scharfen Kohlenschwefelwasserstoff-Verbindung zusammentreten.

IV. *Ueber die Schwingungen der Luft in cylindrischen Röhren; von William Hopkins.*

(Schlufs von S. 272.)

II. Experimenteller Theil.

23) Ich werde nun die Versuche beschreiben, welche ich angestellt habe, um die verschiedenen Theorien über diesen Gegenstand dem Prüfstein der Erfahrung zu unterwerfen. Die Erregung von Schallwellen in einer Röhre geschieht gewöhnlich, entweder indem man einen Luftstrom quer über das offene Ende leitet, wie beim Anblasen einer Flöte; oder mittelst einer schwingenden Zunge, wie bei allen Zungen-Instrumenten, oder

indem man ein offenes Ende der Röhre dicht an die Oberfläche eines schwingenden Körpers bringt. In den beiden ersten Fällen scheint es schwer begreiflich, dafs jedes Theilchen in dem äufsersten Querschnitt der Luft in der Röhre, da wo die Bewegung ursprünglich erregt wird, eine gleiche Ablenkung erfahren könne, eine Bedingung, die, wenigstens als angenähert vorhanden, bei allen unseren mathematischen Untersuchungen über diesen Gegenstand vorausgesetzt wird. Diese Unregelmäfsigkeit der Bewegung wird sich ohne Zweifel bis zu einigem Abstande in der Röhre erstrecken, und es ist unmöglich zu sagen, wie sie selbst in denjenigen Theilen der Röhre, in denen die Bewegung gleichförmiger geworden seyn mag, auf die Erscheinungen wirken werde. In dem zweiten Fall mufs sogar beständig ein Luftstrom durch die Röhre gehen, ein Umstand, der in unserer Analyse des Problems nicht betrachtet wird. Mag diefs wesentlichen Einflufs haben auf die beobachteten Erscheinungen oder nicht, so mufs doch jedenfalls die Gefahr einer Störung aus solcher Quelle vermieden werden, wenn unsere Versuche über die Wahrheit einer Theorie entscheiden sollen, welche Phänomene von so delicater Natur wie die unserer gegenwärtigen Untersuchung erklären will. Die dritte der oben angeführten Methoden ist jedoch gänzlich frei von dem letzten Einwurf, kann auch fast ganz von dem ersteren befreit werden, und daher wurde sie hier befolgt.

24) Der Apparat ist sehr einfach. Fig. 9 Taf. I (des *vorhergehenden* Bandes) ist eine Abbildung desselben. Eine Scheibe gewöhnlichen Fensterglases ist in der Mitte durch eine Zange in horizontaler Lage gehalten. AB ist eine Glasröhre, in deren oberem Ende eine kurze Messingröhre eng anschliefsend sitzt, so dafs durch Verschiebung derselben die ganze Röhre AB nach Belieben verlängert oder verkürzt werden kann. Inner-

halb der Röhre ist ein kleiner Messingrahmen [1]), über welchen eine zarte Membran ausgespannt worden, mittelst eines feinen Drahts oder Fadens an das obere Ende der Röhre so aufgehängt, daſs er nach Belieben hinaufgezogen oder hinabgelassen werden kann. Die übrigen Theile des Apparats dienen nur zur bequemen und genauen Aufstellung der Röhre und Glasscheibe.

25) Die Luft in der Röhre wird in Schallschwingungen versetzt, mittelst der Glasscheibe, die durch gleichförmiges Streichen mit einem Violinbogen auf einer Kante, senkrecht gegen ihre Ebene, zum Vibriren gebracht wird. Die Schwingungsbewegung der Luft wird der in der Röhre aufgehängten Membrane mitgetheilt, und der Grad der Bewegung wird angezeigt durch das Hüpfen einer auf sie gestreuten kleinen Menge leichten und trocknen Sandes [2]). Gesetzt die Röhre sey offen am oberen Ende *B* und die Membran sey fast bis zu diesem Ende hinaufgezogen. Zeigt der Sand, während des Schwingens der Scheibe, eine bedeutende Bewegung, so lasse man die Membran langsam herab, dann wird man eine Stelle finden, wo der Sand wenig oder keine Bewegung hat; dieſs deutet das Daseyn eines *Knotens* daselbst an. Läſst man die Membrane weiter hinab, so wird der Sand wieder heftig erschüttert werden; darauf kommt wieder eine Stelle von Ruhe (oder wenigstens einem Vibrationsmini-

1) Fig. 10 zeigt diesen Rahmen mit der Membran *ab*, welche *gestimmt* oder für die einem gewählten Ton entsprechenden Schwingungen in verschiedenem Grade empfindlich gemacht ist, entweder durch Aenderung der Spannung mittelst des kleinen Cylinders *b*, um welchen das Ende der Membran gewickelt ist, oder durch Aenderung der Länge des schwingenden Theils mittelst Verschiebung des kleinen Stegs *cd*.

2) Dieſs ist die Methode, welche Savart anwandte, in Fällen, wo er wünschte die Intensität der Schallschwingungen in der Luft zu ermitteln.

mum) und so fort bis zum unteren Ende der Röhre. Dieser Wechsel von Punkten der Ruhe und Bewegung kann natürlich nur stattfinden, wenn die Röhre im Vergleich zur Länge einer von der schwingenden Scheibe erregten Undulation lang genug ist, um diese annehmen zu können. Auf diese Weise ergab sich, dafs die Knotenpunkte unter sich gleiche Abstände hatten, und dafs der Abstand des obersten vom oberen Ende der Röhre *kleiner* war, als die Hälfte des zwischen den Knoten. Diefs ist unabhängig von der Länge der Röhre. Diese Resultate stimmen mit unserer Theorie überein (§. 22. I.), aus welcher erhellt, dafs dieser constante Abstand zwischen zwei benachbarten Knoten gleich $\frac{1}{2}\lambda$ seyn mufs.

Nennen wir $\frac{1}{4}\lambda - C$ den Abstand des oberen Knoten vom Ende B, so bezeichnet C, was ich *Verschiebung* der Knoten genannt habe.

Hat man die Membran sehr empfindlich gemacht, indem man sie zu dem Ton der schwingenden Platte genau abstimmte, so zeigt sie an den Knoten keine vollkommene Ruhe, sondern ein Schwingungs-Minimum, was ebenfalls mit unserer Theorie übereinkommt (§. 22. III.). Es ist jedoch schwierig, mit solcher Membran die Lage der Knoten genau zu ermitteln, und ihre Empfindlichkeit müfste verringert werden, bis auf ihr, wenn sie sich gerade an dem Ort eines Knoten befindet, der Sand vollkommen in Ruhe bleibt. Macht man die Membran noch weniger empfindlich, so erscheint sie auf einer gewissen Strecke zu beiden Seiten eines Knoten in Ruhe, und die Lage eines Knoten wird dann ermittelt, indem unmittelbar über und unter demselben die Punkte beobachtet, an welchen die Bewegung des Sandes eben merklich ist. Der Punkt in der Mitte zwischen beiden wird dann natürlich der Knoten seyn.

Gesetzt nun, die Länge der Röhre sey ein *ungerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, und die Membran habe einen solchen Grad von Empfindlichkeit, dafs sie nur an dem

Ort des Knotens oder sehr wenig davon entfernt in Ruhe bleibe. Nachdem man sie in diese Lage gebracht hat, werde die Messingröhre, am oberen Ende der Glasröhre, um eine Strecke kleiner als $\frac{1}{4}\lambda$ hinaufgeschoben. Während dadurch die Länge der ganzen Röhre vergröſsert worden, ist der Abstand der Membran vom oberen Ende unverändert geblieben, und diese Membran wird also noch an einem Knoten befindlich seyn. Setzt man nun die Scheibe in Schwingung, so wird die Membran vollkommen in Ruhe bleiben, nicht allein in dieser Lage, sondern auch in einer bedeutend über oder unter dem Knoten, wenn nur die neue Länge der Röhre dieselbe bleibt. Dieſs deutet auf einen geringeren Grad von Bewegung in der Röhre in diesem Fall als in dem früheren; und man findet, daſs die Intensität der Schwingung in der *offenen* Röhre am schwächsten ist, wenn die Röhrenlänge etwas kleiner ist als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m.\frac{1}{4}\lambda - C$; daſs sie dagegen gröſser wird, so wie jene Länge etwas kleiner als ein *ungerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich wird $(2m'+1).\frac{1}{4}\lambda - C$, wo m und m' ganze Zahlen sind (§. 22. V.). Diese Abnahme der Bewegung ist auch sehr deutlich, wenn die Membran an die Stellen der Röhre gebracht wird, wo die Bewegung am merklichsten ist. In allen Fällen ist jedoch die Entfernung der Knoten von B unabhängig von der Länge der Röhre.

28) Nimmt man statt der offenen Röhre eine bei B geschlossene, so beobachtet man denselben Wechsel von Punkten gröſster und kleinster Schwingung, und (wenn man die Scheibe auf dieselbe Weise wie zuvor schwingen läſst) genau in denselben Abständen von einander, wie in der offenen Röhre; allein der Abstand des oberen Knotens von dem geschlossenen Ende der Röhre ergiebt sich nun $= \frac{1}{2}\lambda$, gleich dem Abstand zwischen den Knoten. Verfährt man wie zuvor, so findet man auch, daſs die Vibrationen die gröſste Stärke

haben, wenn die Röhrenlänge ungefähr einem Multiplum von $\frac{1}{2}\lambda$ gleich ist, und die kleinste, wenn diese Länge gleich einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$. Auch finde ich, dafs die Schwingungen in den Knotenpunkten stärker sind in der offenen Röhre als in der geschlossenen.

29) Bei Anstellung der obigen Versuche über die Intensität der Schwingungen in der Röhre mufs natürlich darauf geachtet werden, den Einflufs jeder anderen Ursache als die besprochene, nämlich die Länge der Röhre in Bezug auf λ, möglichst zu vermeiden. Es ist vorausgesetzt worden, dafs die Schwingung des unmittelbar unter der Mündung der Röhre befindlichen Theils der Scheibe stets dieselbe sey, was erfordert, dafs die Röhre immer genau über denselben Theil der Scheibe gestellt werde. Dieser Theil mufs auch ganz in einer und derselben *schwingenden Abtheilung* liegen; denn wenn eine Knotenlinie quer vor der Mündung vorüber ginge, so würden die Schwingungen, welche von den gegenüberliegenden Seiten dieser Linie ausgehen, entgegengesetzter Phase seyn, und daher einander im Verhältnifs ihrer gegenseitigen Intensität aufheben. Theilt die Knotenlinie das unter der Röhrenmündung befindliche Stück der Scheibe in zwei gleiche Theile, in Theile von einander ähnlich schwingenden Segmenten, so wird die Interferenz so vollständig seyn, dafs sie alle merkbare Bewegung in der Röhre zerstört [1]). Diese Vorsicht

1) Es ist leicht, durch einen sehr *einfachen* Versuch einen *augenscheinlichen* Beweis von der Thatsache zu geben, dafs die Vereinigung zweier starken Töne vollkommene Ruhe erzeugt. Man nehme eine gabelförmige Röhre *ABA'* (Fig. 11 Taf. I des *vorigen* Bandes), spanne über das offene Ende *B* eine feine Membran oder ein Stück Postpapier aus, und stelle dann die offenen Enden *A* und *A'* der gleichen und ähnlichen Arme *CA* und *CA'* über zwei in *gleicher Phase* schwingende Abtheilungen einer zum Ertönen gebrachten Scheibe. Ein wenig Sand auf die Membran bei *B* gestreut, wird sogleich zeigen, dafs sie in starkem Schwingen begriffen ist. Nun stelle man *A* und *A'* über ähnliche Stücke von Abtheilungen der Scheibe, die in *entgegengesetzter* Phase schwingen; dann wird

sicht in Bezug auf die relative Lage der Knotenlinien zu der Röhrenmündung ist jedoch nur für die Intensität der Schwingungen von Wichtigkeit; auf die *Lage der Knoten* hat sie keinen Einfluſs, aus dem einfachen Grunde, weil sie nicht auf den Werth von λ einwirkt.

30) Man nehme nun wieder die bei B offene Röhre und lasse den äuſsersten Querschnitt A beinahe mit der Fläche der schwingenden Scheibe zusammenfallen. Während die Scheibe durch Streichen mit dem Bogen zum Schwingen gebracht ist, verkürze oder verlängere man langsam die Röhre. Dabei wird man finden, daſs, so wie die Röhre gewissen Längen nahe kommt, die Scheibe mit geringerer Leichtigkeit schwingt, einen gröſseren Druck mit dem Bogen verlangt, und, nach Abhebung desselben, eine kürzere Zeit forttönt. Zwischen gewissen Längen der Röhre ist es manchmal ganz unmöglich, die Platte in den Schwingungszustand zu versetzen, welchen sie doch bei anderen Längen so leicht annimmt. Die Schwingung, wenn sie überhaupt erzeugt wird, scheint, nach Abhebung des Bogens, fast plötzlich zu erlöschen, während sie bei Fortnahme der Röhre oder bei anderen Längen derselben mehre Secunden lang hörbar bleibt. Diese Erscheinung tritt ein, jedesmal wenn die Länge der Röhre um $\frac{1}{2}\lambda$ zunimmt; und wenn l irgend eine Länge ist, bei welcher es fast unmöglich wird, die Scheibe in angegebener Weise in Schwingung zu versetzen, so wird $l+\frac{1}{4}\lambda$ die Länge seyn, bei welcher sie eben so leicht wie ohne die Röhre schwingt.

So weit sind diese Erscheinungen im Einklang mit der Theorie (§. 22. VI); allein, wenn wir die eben erwähnte Länge l untersuchen, so finden wir sie ganz in

der Sand vollkommen in Ruhe bleiben, zum Beweise, daſs die in entgegengesetzten Phasen durch AC und $A'C$ entlang fortgepflanzten Wellen bei C so vollständig interferiren, daſs sie in CB keine Wellen mehr erzeugen. Mit anderen Worten: In diesem Fall wird die Röhre entlang zu der Mündung B kein Schall fortgepflanzt.

Widerspruch mit ihr. In der That findet man bei näherer Untersuchung der Umstände, daſs der Werth von l in bedeutendem Grade abhängt von dem kleinen Abstande der schwingenden Platte von dem äuſsersten Querschnitt der Röhre, ein Umstand, den nichts bei unseren theoretischen Deductionen voraussehen lieſs. Dieſs wird aus den Resultaten des folgenden, mit einer *offenen* Röhre gemachten Versuchs hervorgehen:

Durchmesser der Röhre = 1,35 Zoll
Werth von $\frac{1}{2}\lambda$ = 4,82 Zoll bei 63° F.

Lage der Mündung A.	Beob. Werth von l.	Theoret. Werth v. l.
So dicht als möglich an der Scheibe, ohne deren Schwingungen zu stören	12,25 Zoll	
Etwa $\frac{1}{16}$ Zoll von der schwingend. Scheibe	12,6	11,46 Zoll [1])

31) Dieser Widerspruch zwischen den theoretischen und experimentellen Resultaten ist jedoch nur scheinbar. Er entspringt aus dem Umstande, daſs eine der bei unserer mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingung nicht genau erfüllt, nämlich, nicht alle Gemeinschaft zwischen der äuſseren Luft und der in der Röhre, am Ende zunächst der Platte, verhindert wurde. Und dieſs ist leicht zu erweisen, wenn man das Ende der Röhre so nahe an die Scheibe bringt, als es ohne Störung der Schwingungen geschehen kann, und dann rings um den Rand der Röhre ein wenig Flüssigkeit bringt, welche durch ihre Adhärenz zu der Röhre und der Scheibe den Zwischenraum zwischen beiden ausfüllt und die Gemeinschaft mit der äuſseren Luft verhindert. Wenn

1) Bei diesem Werth von l habe ich die *Verschiebung* der Knoten, welche nach Versuchen 0,59 Zoll beträgt, in Rechnung gezogen (siehe Tafel §. 36).

diese Vorsicht getroffen ist, so stimmen die Längen der Röhre, welche den erwähnten Erscheinungen entsprechen, genau mit der Theorie überein.

Das heifst: Die Schwingung der Scheibe wird nicht durch die Gegenwart der *offenen* Röhre gestört, wenn deren Länge etwas kleiner ist als ein *gerades* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ oder gleich $2m.\frac{1}{4}\lambda - C$, und nicht durch eine *verschlossene*, wenn deren Länge einem *ungeraden* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist. Nähern sich die Röhrenlängen aber Gröfsen, die um $\frac{1}{4}\lambda$ von den obigen Werthen abweichen, so wird es fast unmöglich, die Scheibe in Schwingung zu versetzen (§. 22. VI).

32) Es könnte zuerst wahrscheinlich scheinen, dafs die Vernachlässigung dieser Vorsicht einigen Einflufs auf die Lage der Knoten und die übrigen Phänomene haben könnte. Diefs ist jedoch nicht der Fall, und wird einleuchten, wenn man sich erinnert, dafs die Lage der Knoten von der *Periodicität* der Schwingungen oder dem Werthe von λ abhängt, welcher durch die Gemeinschaft mit der äufseren Luft bei A nicht ergriffen wird; wogegen die Kraft, welche sich dem Schwingen der Scheibe widersetzt, von den Verdichtungen und Verdünnungen der Luft in der Röhre an der Oberfläche der Scheibe abhängt, auf welche natürlich die oben erwähnte Gemeinschaft stark einwirken mufs [1]).

33) Bei einer *geschlossenen* Röhre zeigen sich unter den obigen Umständen dieselbe Abweichung und Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Theorie und Erfahrung.

1) Es scheint nicht leicht, die obigen, bei nicht abgehaltenem Einflufs der äufseren Luft stattfindenden Erscheinungen zu erklären. Diefs gehört indefs nicht unmittelbar zum Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes, welcher den Zweck hat, die Identität der Resultate der Theorie und Erfahrung für die Fälle nachzuweisen, in denen die in der mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingungen experimentell erfüllt sind.

Die zuvor beschriebenen Erscheinungen stimmen mit denen, welche Hr. **Willis** beobachtet und in seinem Aufsatz über die *Vocaltöne* beschrieben hat [1]). Wegen ihrer Anstellungsweise sind jedoch diese Versuche (die einen von dem meinigen abweichenden Zweck hatten) nicht zur Bestätigung irgend eines unserer mathematischen Resultate geschickt.

34) Aus dem, was vorhin über die Schwierigkeit des Schwingens der Scheibe bei gewissen Röhrenlängen gesagt worden, geht hervor, wie man diese Erscheinung zur Bestimmung des Werthes von λ, der irgend einer besonderen Schwingungsart der Scheibe entspricht, benutzen kann, vorausgesetzt, dafs sich jene Röhrenlängen mit Genauigkeit messen lassen. Diefs kann nun, fast so genau wie bei der Lage eines Knoten, durch die schwingende Membran geschehen, und folglich der Werth von λ gefunden werden. Denn wenn l_1 und l_2 zwei beobachtete Werthe von l bezeichnen, so haben wir:

$$\frac{\lambda}{2}=\frac{l_1-l_2}{n},$$

worin n eine leicht zu bestimmende ganze Zahl ist (§§. 30. 31.).

35) Obschon ich oft Gelegenheit hatte, von der *Verschiebung* der in einer *offenen* Röhre gebildeten Knoten aus den ihnen durch die gewöhnliche Theorie angewiesenen Lagen zu sprechen, so habe ich doch noch nichts über die experimentelle Bestimmung dieser Gröfse gesagt. Der geradeste Weg dazu ist: die wirkliche Lage der Knotenpunkte mittelst der schwingenden Membran zu bestimmen; allein diese Methode ist unbequem, wenn der Durchmesser der Röhre klein ist, z. B. kleiner als einen Zoll. Die, welche ich brauchte, hielten meistens 1,3 bis 1,5 Zoll im Durchmesser. Bei gröfserem Durchmesser der Röhre ist ihr äufserster Querschnitt gemein-

1) *Transact. of the* Cambridge Society, *Vol. III p.* 231. (Diese Annalen, Bd. XXIV S. 397.)

lich zu breit, um ganz über ein und dasselbe schwingende Segment der Scheibe gestellt werden zu können, wie es immer wünschenswerth ist (§. 29); und bei viel kleinerem Durchmesser stellt sich die Unbequemlichkeit ein, daſs man die Oberfläche der Membran so klein machen muſs, weil sie sonst ein zu groſses Verhältniſs zum Querschnitt der Röhre bekäme, und dadurch die Schwingungen in der Röhre vielleicht wesentlich abändern könnte.

Der beste Weg zur Ermittlung der Lage der Knoten in Röhren, bedeutend kleiner als die erwähnten, ist die, durch welche im letzten Paragraph der Werth von λ bestimmt worden ist.

Sey nämlich l die Röhrenlänge, bei der die Scheibe sich am schwierigsten in Schwingung setzen läſst; dann haben wir, wenn die Röhre offen ist:

$$l=(2m+1).\tfrac{1}{4}\lambda-C,$$

worin m eine ganze Zahl, welche bekannt seyn wird, wenn λ durch irgend eine der angeführten Methoden bestimmt worden ist. Die Gröſse C zeigt deutlich, wie stark der Abstand zwischen dem offenen Ende und dem nächsten Knoten von $\frac{1}{4}\lambda$ abweicht, oder drückt die *Verschiebung* aus. Diese Verschiebung ist nach obiger Gleichung:

$$C=(2m+1).\tfrac{1}{4}\lambda-l.$$

36) Die folgende Tafel zeigt die Gröſse dieser Verschiebung in einer Röhre von gegebenem Durchmesser für verschiedene Werthe von $\frac{1}{2}\lambda$, experimentell bestimmt. Die Lage der Knoten ward hiebei durch die in der Röhre aufgehängte Membran sorgfältig ermittelt:

Durchmesser der Röhre =1,35 [1]).

Werth von $\frac{1}{2}\lambda$. bei 63° F.	Abstand eines Knoten von *B* berechnet.	beobachtet.	Verschiebung der Knoten.
2,044	11,24	10,88	0,36 } Mittel: 0,365
	7,15	6,78	0,37 }
3,994	9,98	9,51	0,47
4,82	7,23	6,64	0,59

Die obigen Werthe von λ wurden mittelst einer Membran bestimmt, in einer am oberen Ende geschlossenen Röhre von fast 100 Zoll Länge. Wenn der Abstand des Knotens vom geschlossenen Ende $=b$ gefunden ist, mufs man haben:

$$n.\frac{\lambda}{2}=b \text{ oder } \frac{\lambda}{2}=\frac{b}{n}.$$

Wenn nun der beobachtete Abstand b einem Fehler β unterworfen [2]) und daher $b\pm\beta$ der wahre Abstand ist, so haben wir:

$$\frac{\lambda}{2}=\frac{b}{n}\pm\frac{\beta}{2}.$$

Der Werth von β ist wahrscheinlich kleiner als $\frac{1}{20}$ Zoll, und bei der Bestimmung von z. B. dem ersten der obigen Werthe von $\frac{1}{2}\lambda$ war n etwa 45, so dafs der Werth von $\frac{1}{2}\lambda$ wahrscheinlich keinem Fehler von 0,001 Zoll unterworfen ist. Auch können wir, als ein Zeichen

1) Alle Maafse in Zollen.

2) Bei Bestimmung der Gröfse b mufs die Temperatur zur Zeit der Beobachtung sorgfältig aufgezeichnet werden, weil die Veränderung in der Schallgeschwindigkeit, welche eine Temperaturveränderung von selbst weniger als 1° F. bewirkt, hinlänglich ist einen sehr merklichen Unterschied in dem Werth von b hervorzubringen, da dieser Werth beinahe 100 Zoll beträgt.

Da der Abstand irgend eines gegebenen Knotens von dem oberen Ende der Röhre proportional ist der Wellengeschwindigkeit, so ist klar, dafs wir durch Beobachtung der, verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werthe von b geradezu den Einflufs der Temperatur auf die Schallgeschwindigkeit ermitteln können. Diese Methode ist einer grofsen Genauigkeit fähig.

der Genauigkeit der Zahlen 10,88 und 6,78 in der dritten Spalte, bemerken, dafs 10,88 — 6,78 = 4,10 seyn mufs $= 2 . \frac{1}{2}\lambda$, was uns giebt $\frac{1}{2}\lambda = 2{,}05$, nur 0,006 von dem genaueren Werth abweichend. Der Fehler in den beiden Zahlen 10,88 und 6,78 beläuft sich wahrscheinlich nicht auf 0,01 und 0,02, und kann nicht 0,04 übersteigen. Mithin glaube ich, dafs die äufserste Fehlergränze in den entsprechenden Zahlen der vierten Spalte nicht 0,05 überschreiten kann, und wahrscheinlich ist sie viel geringer. Dasselbe gilt von den Zahlen 0,47 und 0,59 in derselben Spalte.

Die obigen Resultate können demnach als hinreichend genau betrachtet werden, die Thatsache der Zunahme der Verschiebung mit Vergröfserung der Werthe von λ zu bestimmen, obwohl sie nicht genau genug sind, das Gesetz dieser entsprechenden Zunahme festzustellen.

Die Verschiebung hängt überdiefs nicht allein von dem Werth von λ ab, sondern auch von der Gröfse des Querschnitts der Röhre, wie folgende Tafel zeigt:

Werthe von $\frac{1}{2}\lambda$.	Durchmesser der Röhre = 1,35	= 0,8
	Verschiebung.	
2,044	0,23	0,08
3,994	0,4	0,1

Diese Werthe der Verschiebung der Knoten sind erhalten nach der im §. 35 erwähnten Methode, als der besten für enge Röhren. Die Resultate in der zweiten Kolumne dieser Tafel müfsten dieselben seyn, als die beiden ersten in der letzten Kolumne der vorhergehenden Tafel; allein diese Methode ist, glaube ich, einer gröfseren Fehlerhaftigkeit und Ungewifsheit ausgesetzt als die frühere, und daraus ist ohne Zweifel die Abweichung entsprungen. Alle diese letzteren Resultate sind wahrscheinlich einem Fehler derselben Art unterworfen, sind zu klein, sowohl für weite als enge Röh-

ren. Doch lässen sie keinen Zweifel übrig, dafs die Gröfse der Verschiebung von dem Durchmesser der Röhre abhängt.

Wichtig ist die Bemerkung, dafs die Werthe von λ, bestimmt durch die Betrachtung, dafs der Abstand zwischen zwei Knoten einem Multiplum von $\frac{1}{2}\lambda$ gleich seyn müsse, bei der weiten und der schmalen Röhre derselbe war, nämlich bei der ersteren, in der Tafel 2,05, sehr nahe übereinstimmt mit dem wahren Werth 2,044. Diefs beweist, *dafs der Abstand zwischen den Knoten unabhängig ist vom Durchmesser der Röhre, vorausgesetzt die Tonerregung geschieht im letzten Querschnitt überall gleichmäfsig.*

37) Vorhin habe ich bemerkt, dafs in der Bewegung der Luft am Ende der offenen Röhre nichts Willkührliches oder Unbestimmtes liegen könne, sobald die Schwingungen daselbst nach einem bekannten Gesetz erregt worden sind. Wenn also unsere theoretische Kenntnifs von dem Gegenstand vollkommen wäre, so müfsten wir bei unserer mathematischen Untersuchung ohne Zweifel die Ursache der besprochenen, in einer offenen Röhre, bei der reflectirten Welle stattfindenden Phasenverzögerung auffinden, falls diese wirklich die Ursache jener Verschiebung des ganzen Knotensystems ist, welche ich thatsächlich festgestellt habe. Unsere jetzigen Kenntnisse sind indefs hiezu ganz unzureichend, und daher können wir nur vermuthen, was die Ursache jener Verzögerung der reflectirten Welle sey; doch bleiben jedenfalls unsere Formeln, mit den von mir darin angebrachten Abänderungen, getreue Darstellungen aller derjenigen Erscheinungen, welche deutlich durchs Experiment nachgewiesen werden können in den Fällen, auf welche unsere mathematische Untersuchung anwendbar ist. Ueberdiefs kann uns die Phasenverzögerung der reflectirten Welle nicht schwer begreiflich oder unwahrscheinlich

vorkommen, wenn wir voraussetzen, dafs die von dem offenen Ende der Röhre ausgehende Welle eine gewisse Strecke vorrücken müsse, ehe sie bei Ausbreitung in die freie Luft diejenige Form annimmt, welche sie zuletzt annehmen mufs, damit sie von jedem Punkt ihrer Bahn keine reflectirte Welle zurücksende. Bevor sie diesen Zustand erreicht, mag von jedem Punkte ihrer Bahn eine partielle Welle nach der Röhre reflectirt werden; und eine unbegränzte Anzahl dieser reflectirten Wellen wird eine allgemeine reflectirte Welle bilden, deren Periode gleich ist der jeder ihrer componirenden Wellen, deren Phase aber im Vergleich mit einer unmittelbar vom Ende der Röhre reflectirten Welle verzögert seyn wird. Diefs läuft auf unsere Annahme hinaus, dafs eine gewisse Strecke aufserhalb des Röhrenrandes eine Erschütterung (längs dieser Strecke in consecutiven Augenblicken wirkend) erfahre, und dadurch eine Welle gebe, die nach allen Richtungen divergirt, und folglich zum Theil in die Röhre zurückgeht.

Zur Verallgemeinerung unserer Untersuchungen im ersten Abschnitt habe ich noch erwogen, welchen Einflufs eine Phasenverzögerung in der vom *verschlossenen* Ende der Röhre reflectirten Welle auf die Lage der Knoten haben würde. Es scheint jedoch, als sey hiebei durch das beschriebene Verfahren keine Verschiebung der Knoten nachzuweisen. In der That stützt sich auch der einzige Grund zur Annahme einer Phasenverzögerung in diesem Fall auf die unvollkommene Analogie zwischen einer offenen Röhre und einer durch eine elastische Substanz verschlossenen. Beide Fälle sind indefs zu verschieden, um andere als vage Schlüsse aus solcher Analogie zu ziehen; und es ist klar, dafs man bei der geschlossenen Röhre kein solches Raisonnement anwenden kann, wie vorhin bei der offenen gebraucht wurde. Wenn es in diesem Fall eine Verzögerung giebt,

so ist nur denkbar, dafs sie aus einer Ursache entspringe, ähnlich der von Hrn. Willis vermutheten [1]), nämlich, dafs bei der Einwirkung zwischen dem elastischen Verschlufs und der Luft eine *Zeit* nöthig sey zur Hervorbringung eines Effects. Diefs scheint mir jedoch in diesem Falle weniger wahrscheinlich als in dem von Hrn. Willis betrachteten, wo die Wirkung zwischen der Luft und dem vibrirenden Körper (eine Membran) *lateral* war statt *direct*, wie im gegenwärtigen Fall. Ich war nicht im Stande eine Anzeige von solchem Gesetz von Kraft in einer Verschiebung der Knoten in der verschlossenen Röhre zu entdecken, obwohl ich den Fall mit grofser Sorgfalt untersuchte, weil, meiner Meinung nach, jede Thatsache, welche auf die gegenseitige Action zweier elastischen Media an ihrer gemeinschaftlichen Oberfläche einiges Licht wirft, von Wichtigkeit seyn mufs.

Die experimentellen Beweisführungen in dem vorhergehenden Theil dieses Abschnitts beruhen auf den Anzeigen der Membran, weil diese directer sind und über die Gültigkeit unserer Theorie bestimmter entscheiden als irgend ein anderes Kennzeichen, welches die Erscheinungen vielleicht darbieten. Wir haben gesehen, wie vollkommen die Resultate der Theorie mit den allgemeinen Angaben der Membran übereinstimmen, so wie auch mit dem auffallenden und scharf ausgeprägten Phänomen der Unmöglichkeit des Vibrirens der Scheibe, in gewisser Weise, mit Röhren von gewisser Länge. Es bleibt uns nur noch zu untersuchen übrig, wie weit unsere Theorie mit den Phänomen der *Resonanz* übereinstimmt, in den Fällen, in welchen die in unserer mathematischen Untersuchung vorausgesetzten Bedingungen erfüllt sind, nämlich, wenn die Gemeinschaft zwischen der Luft aufserhalb und innerhalb der Röhre an der Oberfläche der Scheibe unterbrochen ist und die Erschütterung sich gleichmäfsig über die ganze Mündung erstreckt.

1) *Cambridge Transact. Vol. IV pt. III p.* 346.

In solchen Fällen scheint aus dem folgenden Satz hervorzugehen, dafs die Intensität des Schalls proportional sey der der Luftschwingungen, wie sie von der Membran und von der Schwierigkeit oder Leichtigkeit des Vibrirens der Scheibe angezeigt werden (§§. 27, 31).

Die Resonanz der offenen Röhre ist kaum vernehmbar, wenn deren Länge etwas kleiner ist als ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, oder gleich $2m.\frac{1}{4}\lambda-C$; *ist diese Länge aber etwas kleiner als ein ungerades Multiplum von* $\frac{1}{4}\lambda$ *oder gleich* $(2m'+1).\frac{1}{4}\lambda-C$, *so nimmt die Resonanz zu, zuletzt so, dafs sie unerträglich wird, und sich dieselbe Vibrationsart der Platte nicht mehr unterhalten läfst.* Die Erscheinungen bleiben sich gleich, die Länge der Röhre mag in der Annäherung zu den oben erwähnten Werthen allmälig vergröfsert oder verringert werden.

Ich war um so mehr erfreut über dieses Resultat, als sowohl die zuerst, ohne alle Unterbrechung der Gemeinschaft zwischen der inneren und äufseren Luft [1]), von mir erhaltenen Resultate, wie auch die von früheren Experimentatoren, entweder der Theorie zu widersprechen, oder wenigstens ganz anomal zu seyn schienen. Nach den gewöhnlichen Angaben liefert eine offene Röhre die stärkste Resonanz, wenn ihre Länge beinahe einem *geraden* Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, statt eines *ungeraden* Multiplum, wie oben gezeigt; und Savart [2]) giebt dieses als das Resultat seiner eigenen Versuche mit Röhren von ungefähr demselben Durchmesser als die von mir angewandten (§. 36); allein er behauptet auch, dafs die Länge kleiner werde, so wie der Durchmesser zunimmt, und zwar, die Erschütterung möge sich über die

1) In solchen Fällen war (wie in dem im Text betrachteten) die Resonanz immer am gröfsten, wenn die Schwierigkeit, die Scheibe in Vibration zu setzen, am gröfsten war. Die entsprechenden Längen der Röhre findet man in §. 30.

2) *Annal. de chim. et de phys. T. XXIV p.* 56.

ganze Röhrenmündung erstrecken oder nicht. Meine Resultate stehen jedoch ganz im Widerspruch mit dieser letzteren Behauptung; denn ich schliefse mit Zuversicht aus ihnen, dafs, wenn die Erschütterung sich gleichmäfsig über die ganze Röhrenmündung verbreitet, die Erscheinungen (ausgenommen vielleicht die Verschiebung der Knoten) unabhängig sind vom Durchmesser der Röhre (§. 36). Sollte sich die Erschütterung aber nur über einen Theil der Mündung erstreckt haben, so finde ich keinen Grund, die letzt genannten Resultate Savart's zu bezweifeln; und diese Annahme erklärte auch den scheinbaren Widerspruch zwischen seinen und meinen Resultaten über diejenige Länge der (nicht viel über einen Zoll im Durchmesser haltenden) offnen Röhre, welche den stärksten Ton giebt; denn es ist klar, dafs bei dieser theilweisen Erschütterung keine solche Verdichtung und Verdünnung an der Oberfläche der Scheibe stattfinden kann, welche bei meinen Versuchen nothwendig vorhanden ist, und als Ursache jener mächtigen Resonanz, von der ich sprach, angesehen werden kann. In der That ist leicht zu ersehen, dafs, wenn die Länge der Röhre beinahe einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ gleich ist, die Wellen, welche von einem bedeutenden, nicht von der vibrirenden Scheibe eingenommenen Theil der Mündung reflectirt werden, in ihrer Phase geradezu den Wellen entgegengesetzt sind, welche von der Scheibe selbst fortgepflanzt werden; dafs demnach ein grofser Theil der Vibration in der Röhre durch Interferenz zerstört wird.

Die Erklärung der Abwesenheit der Resonanz in diesem Fall hat daher keine Schwierigkeit. Verlängert oder verkürzt man aber die Röhre um etwa $\frac{1}{4}\lambda$ (bei noch partieller Erschütterung an ihrer Mündung), so wird eine Resonanz hörbar, doch, im Vergleich zu der bei meinen Versuchen, eine äufserst schwache. Es ist in der That diese Art von Resonanz, welche alle Experi-

mentatoren beobachtet haben. Die gewöhnlich von Anderen gegebene Erklärung scheint mir indefs nicht zulässig. Sie ist, glaube ich, an sich unzulänglich, wenn man diejenigen Einschränkungen bei ihr macht, welche bei ihr gemacht werden müssen durch die allgemeinen Gesetze, welche die Mittheilung der Bewegung von einem Körpertheilchen zu einem anderen regiren. Gegenwärtig beabsichtige ich jedoch nicht, in eine Erörterung dieses Gegenstandes einzugehen. Es genügt mir, gezeigt zu haben, dafs die kräftige Resonanz, welche ich bei meinen Versuchen beobachtete, genau mit den Resultaten meiner mathematischen Untersuchung übereinstimmt, wenn die bei dieser vorausgesetzten Bedingungen vollkommen erfüllt sind.

Bereits habe ich auf einen Aufsatz verwiesen, in welchem Hr. Willis einige Versuche über diesen Gegenstand beschrieben hat, die im Ganzen eine Bestätigung mehrer der obigen Resultate liefert. Er befestigte eine *Zunge* an einer ausziehbaren Röhre, und beobachtete die Stärke des Tons, welcher bei verschiedenen Längen der Röhre durch das Ansprechen der Zunge hervorgebracht wurde, während er zugleich mittelst eines Mikroskops und Mikrometers die Ausbeugungen der Zunge mafs. So fand er, dafs die Röhre, wenn ihre Länge ungefähr ein gerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ war, genau den Ton der Zunge gab, ohne wahrnehmbare Resonanz. Bei allmäliger Verlängerung der Röhre wurde der Ton matter, und als die Länge ungefähr einem ungeraden Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$ nahe kam, wurden die Ausbiegungen der Zunge verringert, und ihre Schwingungen unregelmäfsig und convulsivisch, bis sie zuletzt keinen musikalischen Ton mehr gab. Als jedoch die Röhre ein wenig über diesen Punkt verlängert wurde, nahm die Zunge plötzlich ihre anfängliche Vibrationsweise an, und erzeugte einen Ton von unerträglicher Intensität (ähnlich der, welche ich bei meinen eigenen Versuchen

beobachtet habe), obwohl die Ausbeugungen der Zunge hiebei geringer waren als im Fall keine Resonanz erzeugt wurde.

Zwischen diesem und meinem Versuch ist jedoch in sofern ein Widerspruch vorhanden, als die Intensität des Tons nicht wuchs mit Annäherung der Länge der Röhre an ein ungerades Multiplum von $\frac{1}{4}\lambda$, wie bei meinen Versuchen, sondern allmälig abnahm. Die Erklärung dieser Thatsache ergiebt sich indeſs leicht aus der verringerten Ausbeugung der Zunge, und noch mehr, wie ich vermuthe, aus der *Unregelmäſsigkeit ihrer Schwingungen*, wodurch die von ihr hervorgebrachten Undulationen wahrscheinlich unvollkommen *tönend* wurden [1]). Mit dieser Erklärung des scheinbaren Widerspruchs liefern die Resultate von Hrn. Willis's Versuchen eine so starke Bestätigung der meinigen, als die Verschiedenheit unserer Experimentirweisen nur erlauben kann. Die Zunge ist jedoch wegen ihrer Biegsamkeit und der daraus hervorgehenden, im Vergleich zur Steifheit einer Glasscheibe, leichten Fügsamkeit in die Schwingungen der Luft, so wie wegen des *Theilweisen* der durch sie erzeugten Erschütterung gänzlich unpassend, experimentelle Proben für unsere mathematischen Resultate zu liefern, obwohl sie in ihren eigenen Bewegungen viele interessante Punkte zur Untersuchung darbietet.

Unsere Theorie erklärt auch eine der auffallendsten Erscheinungen bei Blase-Instrumenten, nämlich die Schnelligkeit, mit der verschiedene Vibrationszustände in der Röhre eintreten, je nachdem man die wirksame Länge

1) Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daſs die *Gestalt* der Luftschwingungen mehr mit unserer Empfindung von der Tonstärke zu thun habe, als gemeiniglich angenommen wird. Einige Fälle der Resonanz finden vielleicht durch diese Hypothese ihre genügendste Erklärung.

derselben durch Oeffnen und Verschliefsen der Fingerlöcher abändert. Wir haben gesehen (§. 22. VII. VIII), dafs, wenn die die Schwingungsbewegung in der Röhre unterhaltende Ursache plötzlich abgeändert wird (wie beim Uebergange von einem Ton zu einem andern), der Effect der früheren Erschütterungsart auf die Form der nachfolgenden Schwingung, gemäfs der Theorie, in einer aufserordentlich kurzen Zeit unwahrnehmbar wird. Nun beträgt die Zahl der in einer Secunde gespielten Töne, bei den schnellsten musikalischen Passagen, wahrscheinlich nie über zehn oder zwölf, und in der Regel liegen diese nur in den oberen Theilen der Skale, so dafs viele hundert Schwingungen in einer Secunde geschehen. Gesetzt diese Zahl sey indefs nicht gröfser als etwa 200, so wird jede von der Zunge oder dem Mundloch ausgehende Undulation in der Zeit zwischen zwei auf einander folgenden Tönen der schnellsten musikalischen Passage ungefähr zwanzig Mal an dem offenen Ende reflectirt werden. Angenommen nun, die Intensität einer einfallenden Welle am offenen Ende des Instruments sey Eins (§. 14), und $1-\beta$ die der reflectirten Welle, so wird $(1-\beta)^n$ ihre Intensität nach n Reflexionen seyn (wenigstens mit hinreichender Annäherung), und, da wir keinen Grund haben, β sehr klein gegen die Einheit anzunehmen, so ist es also wahrscheinlich, dafs die Intensität dieser Welle nach fünf oder sechs Reflexionen ganz unwahrnehmbar wird. Mithin ist das scheinbar augenblickliche Verschwinden des Tons nach Aufhören der erregenden Ursache, und der schnellste Uebergang von einem Ton zum andern vollkommen in Uebereinstimmung mit unserer Theorie.

V. Bemerkung über das Propagationsvermögen der gebundenen Elektricität; von P. Riefs.

Hr. Etatsrath Pfaff hat neuerdings [1]) den Satz aufgestellt:

Die an dem zugewandten Ende eines durch Vertheilung elektrisirten Leiters befindlich ungleichnamige Elektricität wirkt zwar durch repulsive und attractive Thätigkeit nach aufsen, hat aber alles Propagationsvermögen verloren, kann nicht abgeleitet werden, und ist daher zugleich ungebunden und gebunden.

Da der hochverdiente Veteran hierin ein Problem sieht, das durch die bisherige Theorie der Vertheilung nicht erklärlich ist, so halte ich es für nöthig, mein Bedenken hierüber auszusprechen. Ich glaube ferner, dafs das Paradoxe, sich widersprechende in dem Satze fortfällt, wenn man sich erinnert, dafs Propagationsvermögen hier nicht in dem eigenthümlichen Sinne zu nehmen ist, der ihm empirisch gegeben worden.

Man denke sich einen durch Mittheilung elektrisirten Leiter *A*, der mit Elektrometerpendeln versehen ist, und berühre ihn an irgend einer Stelle mit einem Leiter *B*. Ist dieser Leiter, aufser dem Einflusse von *A*

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIV S. 342. Auch einiges dort berührte Historische ist zu berichtigen. Nicht Ohm, auch nicht Deluc, kann als Entdecker der repulsiven Thätigkeit der inducirten gebundenen Elektricität aufgeführt werden. Es ist Canton, der zuerst, und zwar gleich auf die einfachste schlagendste Weise diese Eigenschaft dargethan hat, wie ich diefs bereits im Repertorium der Physik, Bd. II S. 30, angeführt habe.

A gedacht, *nicht elektrisirt*, so mag seine Form und Gröfse seyn welche sie wolle, immer wird der Leiter *A*, wenn *B* ihn berührt hat und entfernt worden, weniger elektrisch seyn als früher; seine Pendel werden gesunken seyn. Diese Erscheinung bezeichnet man so, dafs man sagt: die Elektricität auf *A* hat Propagationsvermögen, sie ist durch *B* abgeleitet worden. Man elektrisire aber einen verticalen Leiter *A* dadurch, dafs man eine (positiv) elektrische Kugel *C* unter denselben stellt. Der der Kugel zugewandte Theil des Leiters *A* wird negativ, der abgewandte Theil positiv elektrisch seyn. Auf die Elektricität des zugewandten Theils lassen sich nun die Wörter »Propagationsvermögen« und »ableiten« im früheren Sinne nicht anwenden, da der Versuch, dem sie entnommen sind, hier gar nicht angestellt werden kann. Man sieht nämlich leicht, dafs jeder an diesen Theil angelegte Leiter schon früher, als er ihn berührt hat, von der Kugel *C* elektrisirt worden ist, und wir daher den complicirten Fall vor uns haben, wo zwei unabhängig von einander elektrisirte Leiter in Berührung kommen. Will man indefs statt des Ausdrucks, das negative Pendel sinkt, sagen: die Elektricität desselben ist (kraft ihres Propagationsvermögens) abgeleitet, so wird man finden, dafs diefs Vermögen sich ändert nach der Gestalt und Ausdehnung des berührenden Leiters, und nach der Neigung, die derselbe bei der Berührung gegen die Linie *AC* hat. Ist der berührende Leiter *B* sehr grofs im Vergleich zu *A*, und ist er horizontal an den vertical stehenden Leiter *A* angelegt worden, so wird, nach seiner Entfernung, das negative Pendel durchaus nicht gesunken, in manchen Fällen sogar gestiegen seyn. Ist

der berührende Leiter hingegen sehr klein, z. B. eine kleine isolirte Scheibe aus Goldpapier, so sinkt das negative Pendel nach der Berührung und Entfernung des Scheibchens. Man kann es leicht durch wiederholte Berührung und Entladung des Scheibchens dahin bringen, dafs diese Pendel seine ganze Divergenz verliert. Ich habe diesen einfachen Versuch an den beiden vom Etatsrath Pfaff angezogenen Stellen beschrieben, und derselbe hätte daher der gebundenen Elektricität in gewissen Fällen ein Propagationsvermögen zugestehen können. Ich glaube aber nicht, dafs mit einem solchen Ausspruche hier etwas gewonnen wird; mir scheint bei Versuchen dieser Art folgende Betrachtungsweise die einfachste zu seyn. Man sehe den festen Leiter und den beweglichen, wenn er ihn an einer bestimmten Stelle berührt, zusammen als einen Leiter an, und untersuche die Elektrisirung, die dieser zusammengesetzte Leiter von bestimmter Form und Gröfse durch den in bestimmte Entfernung gestellten elektrisirten Körper von bestimmter Form und Gröfse erfährt. Ist diese Frage gelöst, so wird sich auch leicht die elektrische Vertheilung finden lassen, die der feste Leiter zeigt, wenn der bewegliche entfernt ist. — Hiermit sind wir an das bekannte mathematische Problem gewiesen über die Vertheilung der Elektricität auf Leitern, die unter gegenseitigem Einflusse stehen; ein Problem freilich, dessen allgemeine Lösung bei den bisher unüberwindlichen analytischen Schwierigkeiten, zu denen es führt, nicht so bald zu erwarten ist. Für unsere Frage ist indefs diese Lösung von keiner Wichtigkeit; ein jeder hieher gehörige Versuch ist durch Annahme einer gewissen Elektricitätsvertheilung auf dem zusammengesetzten Leiter erklärlich, ja sogar in den meisten Fällen aus einigen bekannten Sätzen der Vertheilung, auch ohne solche Annahme, im Allgemeinen abzuleiten. Wo ein einzelner Fall durch besondere Veranlassung interessant wird, kann er immer empirisch leicht

ausgemacht werden, und so habe ich denn auch früher den Fall untersucht, dafs der verticale, durch Vertheilung elektrisirte Leiter durch einen horizontalen von verschiedener Länge an verschiedenen Stellen berührt wird.

Ich kann noch zum Schlufs bemerken, dafs eine Berührung des abgewandten Theils des Leiters *A* der zweiten Figur eine einfachere Betrachtung zuläfst, als die angegebene. Da nämlich der hinzugeführte Leiter in diesem Falle zwar von der positiven Elektricität der Kugel *C*, zugleich aber auch von der negativen Elektricität des unteren Theils des Leiters durch Vertheilung elektrisirt wird, so kann er als nicht elektrisch angesehen werden, wo dann der Versuch in den einfachen Fall der ersten Figur zurücktritt.

VI. *Ueber das Gesetz zwischen der Temperatur und dem entsprechenden Maximum der Spannkraft des Wasserdampfs.*

In Bezug auf eine Aeufserung des Hrn. Pambour, dafs diefs Gesetz zur Zeit noch unbekannt sey, erwiedert Hr. Biot in den *Comptes rendus*, *T. VI p.* 389, dafs er der Pariser Academie längst eine Formel mitgetheilt [1]) und in der *Connaissance de temps pour* 1839 bekannt gemacht habe, die allen Anforderungen genüge. Diese Formel ist:

$$\log f_t = a - a_1 \alpha_1^{20+t} - a_2 \alpha_2^{20+t}.$$

Es bezeichnet darin f_t das Maximum der Spannkraft des Dampfs bei der Centesimal-Temperatur t eines Luftthermometers ausgedrückt in Millimetern Quecksilber bei 0°; ferner:

1) Siehe darüber die Notiz im Bd. XXXI S. 42 dieser Annalen. *P.*

[illegible] $a = 5{,}96131330259$

$$\log a_1 = 0{,}82340688193 - 1$$
$$\log a_2 = 0{,}74110951837$$
$$\log \alpha_1 = -0{,}01309734295$$
$$\log \alpha_2 = -0{,}00212510583.$$

Dieser Ausdruck wurde numerisch verglichen mit allen Versuchen der HH. Dulong und Arago, mit denen von Hrn. Taylor, welche näher an 100° herangehen, und mit einer von Hrn. Gay-Lussac mitgetheilten, noch nicht veröffentlichten Reihe sehr zahlreicher Beobachtungen von 100° bis —20° C. In dieser ganzen Ausdehnung stellte die Formel die beobachteten Resultate bis auf sehr kleine Abweichungen mit Genauigkeit dar. Indefs erforderten ihre numerischen Coëfficienten zu ihrer Bestimmung nicht mehr als vier Beobachtungen, zwei über und zwei unter 100°.

Eine minutiöse Discussion der so erhaltenen Resultate schien anzudeuten, dafs gegen 0° das Streben des Wassers zur Erstarrung eine zufällige, zwar sehr kleine, doch aber merkliche Abänderung der Spannkraft des Wasserdampfs bewirke. Allein die angewandten Beobachtungen, wie vortrefflich sie auch sind, haben noch nicht die äufserste Strenge, die nothwendig wäre, um eine so feine Erscheinung festzustellen. Hr. Biot erwähnt ihrer nur wegen des Einflusses, den sie in den Polargegenden auf die Barometermessungen und Refractionsbeobachtungen haben kann [1]).

Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt seyn, dafs Hr. Pambour (*Compt. rend. T. VI p.* 374) nachstehende Formel für das Volum des Wasserdampfs in Function der Temperatur und der Spannkraft aufgestellt hat:

$$m = 1287 \frac{1 + 0{,}00364\, t}{p},$$

worin m das Volum des Wasserdampfs für den Fall

1) Ein gröfseres Detail ist übrigens auch an der erwähnten Stelle in der *Connaissance de temps* nicht gegeben. *P.*

des Maximums der Spannkraft, bezogen auf das Volum des ihn erzeugenden Wassers; p der Druck in Kilogrammen auf ein Quadratcentimeter und t die Temperatur in Graden des Centesimalthermometers. Was die Relation zwischen t und p betrifft, so wendet er an

von 0 bis 1 Atmosphäre Southern's Formel:

$$t = 145{,}360 \sqrt[5{,}13]{p - 0{,}00345242} - 46{,}278,$$

von 1 bis 4 Atmosphären Tredgold's Formel:

$$t = 174 \sqrt[6]{p} - 75,$$

von 4 bis 50 Atmosphären Dulong und Arago's Formel:

$$t = 138{,}883 \sqrt[5]{p} - 39{,}802.$$

Hr. Pambour giebt an, obige Formel sey aus dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet; es mufs daher auffallen, statt des Gay-Lussac'schen Coëfficienten 0,00375 den von Rudberg bestimmten 0,00364 (Annalen, Bd. XXXXI S. 271) ohne irgend eine desfallsige Bemerkung angewandt zu sehen.

VII. *Versuche über die thermo-elektrischen Ströme; von Matteucci.*

Während seines kurzen Aufenthalts zu Genf hat Hr. Matteucci die Güte gehabt —, sagt Hr. De la Rive in der *Biblioth. univers. N. S. T. XIII p.* 199 — bei mir seine thermo-elektrischen Versuche zu wiederholen. Er hat mir auf eine unzweideutige Weise die Thatsache gezeigt, dafs, wenn man das heifse und das kalte Ende zweier gleichen, mit den Enden des Galvanometers verbundenen Metalldrähte durch eine Schicht Quecksilber in Gemeinschaft setzt, alsdann ein Strom entsteht, der,

bei allen Temperaturen, in dem Galvanometerdraht constant die Richtung vom Heifsen zum Warmen hat. Nur das Wismuth giebt einen entgegengesetzten Strom; die Anomalien des Kupfers und des Eisens bei einer hohen Temperatur verschwinden.

Hr. Matteucci und ich haben uns überzeugt, dafs das Quecksilber keine thermo-elektrischen Ströme giebt. Wir haben das sinnreiche Verfahren des Hrn. Becquerel angewandt, nämlich, um die Fortpflanzung der Wärme ungleich zu machen, die Masse des heifsen Körpers an der einen Seite gröfser genommen als an der andern; allein wir haben kein Resultat bekommen. Mittelst dreier Näpfchen voll Quecksilber, von denen das erste und dritte mit den Enden des Galvanometers verknüpft waren, haben wir heifses und kaltes Quecksilber mit einander in Berührung gebracht, indem wir die Näpfchen durch zwei mit Quecksilber gefüllte Heber in Verbindung setzten. Obwohl wir in diesem Fall einige Anzeigen von einem Strom erhielten, so überzeugten wir uns doch bald, dafs dieselben von dem heifsen Quecksilber des mittleren Näpfchens herrührten, da dieses wegen eines Niveau-Unterschiedes zuweilen in das eine oder andere der beiden äufseren Näpfchen überflofs. Wir haben uns überzeugt, dafs in diesem Fall, wie in dem vorhergehenden, kein thermo-elektrischer Strom in dem Quecksilber entwickelt ward.

Endlich hat mir Hr. M. die thermo-elektrischen Ströme gezeigt, welche beim Act der Erstarrung des Wismuths und gewisser Amalgame von Wismuth und Antimon entwickelt werden. Diese Ströme sind unabhängig von der Natur der beiden Drähte, die, zur Leitung derselben in das Galvanometer, in das geschmolzene Metall gesteckt werden. Auch scheint keine Beziehung zwischen der Stellung der Drähte und der Richtung des Stromes stattzufinden; denn man beobachtet das Phänomen noch, wenn die Drähte einander aufser-

ordentlich nahe stehen. Dieselben Versuche haben wir mit Zinn, Zink und Blei angestellt; allein keins dieser Metalle entwickelte beim Act der Erstarrung irgend eine Spur von Strom. Selbst Amalgame von Wismuth und Antimon, die zu viel Quecksilber enthielten, ohne indeſs in gewöhnlicher Temperatur flüssig zu seyn, gaben keinen Strom unter denselben Umständen, unter denen dieselben beiden Metalle, nicht oder mit weniger Quecksilber amalgamirt, einen solchen liefern. Diese dem Wismuth und Antimon eigenthümliche Eigenschaft verdient hervorgehoben und studirt zu werden.

In einer früheren Notiz (*Compt. rend. T. V p.* 706) giebt Hr. M. Folgendes an: Wenn man zwei mit dem Galvanometer verbundene und ungleich erwärmte Drähte desselben Metalls, statt sie auf einander zu legen, in Quecksilber taucht, oder besser, wenn man sie in zwei mit Quecksilber oder irgend einer flüssigen Metalllegirung gefüllte und durch einen Heber verbundene Näpfchen, ein kaltes und ein warmes, taucht, so verschwinden die Anomalien, welche das Eisen bei den thermoelektrischen Erscheinungen gezeigt hat. Kupfer, Platin und Eisen geben dann immer Ströme in derselben Richtung, in der Richtung vom Kalten zum Heiſsen in den sich berührenden Drähten. Es ist also eine Oxydation oder Oberflächenveränderung, von der die erwähnte Anomalie herrührte. — Das Quecksilber scheint mir keine thermo-elektrischen Ströme zu geben.

In Bezug hierauf bemerkt Hr. Peltier (*Compt. rend. T. VI p.* 303): Diese Behauptung hat mich um so mehr gewundert, als ich vor sechs Jahren dergleichen Ströme erhalten habe, und es nur einiger Vorsicht gebraucht, um sie wahrzunehmen. Die Ströme des un-

gleich erhitzten Quecksilbers sind schwach, und daher mufs man, um sie sichtbar zu machen, den Bogen der Kette sehr kurz nehmen. Auch mufs man dem erhitzten Theil nur einen kleinen Querschnitt geben; je schmäler dieser Theil im Vergleich zu der durch ihn vereinigten Quecksilbermasse ist, desto kleiner ist durch ihn die Wiedervereinigung der Elektricitäten, und desto mehr geht also durch's Galvanometer.

In einer im vorigen Jahre der Academie übergebenen Abhandlung habe ich eines Mittels erwähnt, das dem von Hrn. Becquerel angewandten analog ist; nämlich Drähte genommen, deren eine Hälfte einen drei Mal so großen Querschnitt hatte als die andere. Als ich den Punkt, wo diese ungleichen Dicken an einander stießen, in einem Oelbade erhitzte, erhielt ich Ströme ohne Umkehrung, weil keine, der Natur des Metalles fremdartige Ursache sich in die Erscheinung einmischen konnte.

Um diesen Versuch mit Quecksilber zu machen, nehme ich eine Glasröhre von 1 Decimeter Länge und 4 Millimetern Querschnitt, schmelze in das untere Ende einen Platindraht ein und neige sie 10° bis 12° gegen den Horizont. Das obere Ende mündet durch bloßen Contact in den Schnabel einer vier Centimeter weiten, und, wie die Röhre, mit Quecksilber gefüllten Schale. In diese taucht am (anderen) Ende ihres Durchmessers eine Platinplatte, die bis auf ihre, in der Mitte der Quecksilbermasse befindliche, Spitze mit Wachs überzogen ist. Ein kleiner Multiplicator von 5 Centimetern Länge, gebildet von 12 Windungen eines 2 Millimeter dicken Drahts vervollständigt die Kette. Bei der Kürze und guten Leitung dieser Kette, und der Empfindlichkeit des Nadelsystems braucht man an der Verbindungsstelle die Temperatur nur von 15° bis 20° C. zu erhöhen, um die Wirkung beginnen zu sehen. Bringt man eine Flamme unter diesen Punkt, so weicht die Nadel um 30 bis 40 Grad ab.

VIII. *Ueber den galvanischen Funken;* *von Prof. Dr. Jacobi.*

(Aus dem Bulletin der St. Petersburger Academie, vom Verfasser übersandt.)

Als eine wesentliche Stütze der chemischen Theorie der galvanischen Kette sieht Hr. Faraday (*Experimental researches*, *art.* 915. — Annal. Bd. XXXV S. 17) bekanntlich den galvanischen Funken an, den man durch ein Verfahren, das er weiterhin (*art.* 956. — Annalen, Bd. XXXV S. 37) speciell beschreibt, beim Schliefsen einer einfachen galvanischen Kette, »ehe der Metallcontact vollzogen ist, blofs durch die Wirkung rein und ungemischt chemischer Kräfte« erhalten soll. In einer späteren Reihe seiner *Experimental researches* (*art.* 1074 — Annal. Bd. XXXV S. 422) widerruft Hr. Faraday diesen Satz zwar nicht förmlich, nimmt aber eine Gelegenheit wahr, die Phänomene, die sich unter gewissen Umständen beim Schliefsen einer galvanischen Kette zeigen, auf eine andere, eben so sinnreiche als naturgemäfse Weise zu erklären. Er sagt nämlich: »Im Moment, da sie (zwei Metallflächen) in Berührung kommen, geht der Strom über, er erhitzt, glüht und verbrennt sogar die Berührungspunkte, und die Erscheinung macht sich so, wie wenn der Funke beim Schliefsen der Kette überspränge, wogegen es nur ein Fall eines nach vorheriger Schliefsung, durch den Strom hervorgebrachten Glühens ist, und vollkommen analog dem Glühen eines feinen Platindrahts, welcher die Enden der Volta'schen Batterie verbindet.« — Gleich nach Entdeckung des sogenannten Schliefsungsfunkens habe ich, noch in Königsberg, die Versuche wiederholt, und sie besonders schön bestätigt gefunden, wenn man bei der

Schliefsung Quecksilber anwandte. Indessen schien mir schon damals der Schliefsungsfunke bedenklich, und im Widerspruch mit anderweitigen Erfahrungen zu stehen, einmal weil die freie elektrische Spannung an den Polen der Volta'schen Batterie, und namentlich einer einfachen Kette, zu gering ist, um eine Luftschicht durchbrechen zu können, dann — ist der Funke einmal übergesprungen, so ist kein Grund vorhanden, warum dieses nicht immerfort geschehen sollte, oder mit andern Worten: es müfste ein continuirlicher Funke entstehen, sobald die Entfernung der Spitzen immer dieselbe bleibt. Durch die spätere Faraday'sche Erklärung ist nun dieser Gegenstand eigentlich völlig erledigt; indessen wird in dem, von den HH. Professoren Dove und Moser herausgegebenen Repertorium der Physik, sowohl in dem ersten, als zweiten Theile (I, S. 190. II, S. 113), der Schliefsungsfunke immer noch als etwas Wirkliches gesetzt, und als solches discutirt. A. a. O. S. 190 werden noch andere Versuche angeführt, um dem Schliefsungsfunken analoge Phänomene bei Froschzuckungen nachzuweisen. Diese Versuche sind aber zu embrouillirt, um für den fraglichen Gegenstand, oder überhaupt irgend eine Bedeutung zu haben. Es wird ferner als ein seltsamer Unterschied aufgestellt, dafs, je kleiner der Verbindungsdraht zwischen den erregenden Platten ist, desto stärker der Funke beim Schliefsen, und desto unbedeutender beim Oeffnen. Auch diese Seltsamkeit wird durch die Faraday'sche Erklärung einrangirt, da bekanntlich die Verbrennungserscheinungen immer intensiver sind, wenn sich ein geringerer Leitungswiderstand, also ein kurzer Draht in der Kette befindet. Endlich wird man wohl die von Linari angegebene Vorrichtung zur Darstellung eines thermo-magnetischen Funkens schwerlich als einen Apparat können gelten lassen, der, wie es a. a. O. II, S. 113, geschieht, benutzt werden kann, um den für die Theorie wichtigen, aber intrica-

ten Punkt zu entscheiden, ob wirklich *vor dem Contact* ein Funke stattfinden könne.

Es schien mir daher geeigneter, weil am Ende alles auf eine positive Bestimmung ankommt, an einem Stangenzirkel mit Mikrometerschraube zwei sehr fein zugespitzte Drahte anzubringen, die auf diese Weise sehr genau und allmälig einander genähert werden konnten. Ihre Entfernung und die sonstigen Erscheinungen wurden durch ein Mikroskop mit Mikrometervorrichtung gemessen und beobachtet. Letzteres verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Academikers Lenz, der auch die Güte hatte, Zeuge der Versuche zu seyn. Ich bediente mich einer Zink-Platinbatterie von 12 Paaren, jedes zu 24 Quadratzoll engl. Oberfläche, die aber auch zu einem einzigen Plattenpaare von 2 Quadratfufs Platinoberfläche vereinigt werden konnten. Die Zinkplatten waren sorgfältig amalgamirt, und die Ladung aus 100 Volumtheilen Wasser und 8 Volumtheilen Schwefelsäure zusammengesetzt.

Es ergab sich aus den oft wiederholten Versuchen, dafs die Spitzen, bis auf eine Entfernung von 0,00005 engl. Zoll, einander genähert werden konnten, ohne dafs ein Funke übersprang, man mochte die Batterie als einfaches Plattenpaar, oder, nach dem Schema der Säule, zwölfplattig verbinden. Statt zweier Kupferspitzen wurde nun einerseits eine kleine kupferne Kugel, 0,4 Zoll im Durchmesser, aufgeschraubt; auch hier sprang bei der gedachten Entfernung kein Funke über. Eben so wenig, nachdem die Kugel so stark amalgamirt worden war, dafs noch eine glänzende flüssige Quecksilberschicht darauf haftete. — Man mufs daher annehmen, dafs bei einer Entfernung der Contactflächen von 0",0005 engl. [1]) noch kein sichtbarer Funke überspringt, weder bei Anwendung einer einfachen Kette, noch bei Anwendung einer Batterie von 12 Plattenpaaren. Auch habe ich in den galvanischen Kreis ein sehr empfindliches Nobili'sches

1) *Soll wohl heifsen* 0",00005? P.

Galvanometer mit Doppelnadel eingeschaltet. Bei der gedachten Entfernung der Contactflächen wurde die Nadel nicht im Mindesten afficirt. Da indessen das Froschpräparat für ein beinahe noch empfindlicheres Galvanoscop gilt, so wäre es wohl wünschenswerth zu ermitteln, bei welcher Entfernung der Contactflächen dasselbe in Zuckungen gerathen möchte; nicht minder wünschenswerth ist, die Entfernung zu kennen, bei welcher Hr. Prof. Moser den thermo-magnetischen und den Funken der Becquerel'schen Kette (II, S. 113) hat überspringen gesehen.

Ist nun ein Funke vor dem Contact vorläufig nicht erwiesen, so fällt auch dieser Grund weg, und ein anderer ist nicht vorhanden, auf eine besondere Richtung der Sauerstofftheilchen gegen das Zink zu schliefsen, die schon vor vollbrachtem Contact stattfände (I, 190).

Was nun vorgeht, wenn der Contact vollbracht und wieder aufgehoben wird, ist also einfach eine Verbrennungserscheinung. Man beobachtet es deutlich, wie die Berührungsflächen sogleich bunt anlaufen oder unter Umständen glühend werden. Es kommt daher auf das Verhältnifs der Glühkraft des Stromes zu der Gröfse der Berührungsflächen an, ob sogleich ein gröfseres oder geringeres Partikelchen verbrennt und losgerissen wird. Immer beobachtet man, dafs, wenn gleich beim Contact ein Funke entstanden ist, die Berührungsflächen nach dem Verbrennen wieder auseinandergetreten sind. Die Farbe des Funkens war bei Anwendung von Kupferspitzen anfänglich grün, wurde der Versuch öfter wiederholt, so schien sie mir später dunkelroth, nach noch öfteren Wiederholungen verhinderte die sich bildende Oxydschicht die metallische Berührung, und es trat kein Funke mehr auf. Diese Oxydschicht ist wohl auch die Ursache, dafs beim Oeffnen der Kette oft kein Funke entsteht, wenn er beim Contact stattgehabt hatte. Bei der Berührung schmelzen oder sintern die äufsersten me-

tallischen Contactflächen bei einer angemessenen Kraft des Stromes gewissermafsen zusammen; es erfordert mehr Umdrehungen der Mikrometerschraube, sie wieder auseinander, als nöthig waren, sie zum Contact zu bringen; auch sieht man unterm Mikroskope deutlich Theilchen, die gleichsam drahtförmig auseinandergezogen wergen. Sobald nun die Dimensionen des Partikelchens der Glühkraft der Säule entsprechen, wird es mit der bekannten Lichterscheinung verbrennen. Es lassen sich daher leicht Umstände denken, bei welchen die Abwesenheit aller dieser Erscheinungen stattfindet, z. B. wenn der Strom schwach oder die Berührungsflächen grofs und stark wärmeleitend sind. Mitunter nimmt man zwei Trennungsfunken wahr, die vermuthlich durch zwei nach einander getrennte Berührungsstellen entstehen.

Nun liefse sich wohl auch das Phänomen erklären, dafs der Trennungsfunke bei Anwendung eines Elektromagneten oder einer elektro-magnetischen Spirale intensiver erscheint. Es combiniren sich hier nämlich die Glüheffecte des elektro-magnetischen und des magneto-elektrischen Stromes. Das Verschwinden des Magnetismus, wodurch bekanntlich ein magneto-elektrischer Strom hervorgerufen wird, geschieht, abgesehen von anderen, den Qualitäten des Eisens inhärirenden Umständen, schon deshalb nicht instantan, weil ein Contact selbst nie plötzlich aufgehoben werden kann. Je mehr nämlich die Berüngsflächen an einander geprefst werden, was man vollständigeren Contact zu nennen pflegt, desto mehr nehmen sie auch an Extension zu, oder desto geringer wird ihr Leitungswiderstand. Hebt man den Contact auf, so heifst dieses eigentlich nur, dafs sich die Contactflächen allmälig verkleinern. Hierdurch wird also der Leitungswiderstand vergröfsert; mit ihm nimmt zugleich die Stärke des galvanischen Stromes und der Elektromagnetismus ab. Es bildet sich in der umgebenden Spirale der magneto-elektrische Strom, der aber umgekehrt mit der Abnahme

des ursprünglichen Magnetismus an Intensität zunimmt, und so lange gesteigert wird, bis seine Glühkraft der Gröſse und den sonstigen Qualitäten der äuſsersten metallischen Berührungsflächen entspricht. Jetzt entsteht nun der Verbrennungsproceſs, der aber auch nun die vollständige Trennung der Contactflächen bewirkt, und so den magneto-elektrischen Kreis völlig durchbricht.

Bei Vollziehung des Contacts geschieht, wie wir gesehen haben, die Verbrennung durch den galvanischen Strom nur dann, wenn die Spitzen fein oder die Berührungsflächen gering sind; in diesem Falle wird aber auch der Strom schwach und der in der Spirale entwickelte Magnetismus nur gering seyn, eben so also auch der Antheil, den der magneto-elektrische Strom am Verbrennungsprocesse hat. Dieser Antheil ist, mit Rücksicht auf die beim Contact entgegengesetzten Richtungen des galvanischen und des magneto-elektrischen Stromes, sogar möglicherweise negativ. Indessen mag es schwer seyn, durch unmittelbare Beobachtung die Modification nachzuweisen, die der Verbrennungsproceſs beim Contact verbindet, wenn ein Elektromagnet sich im Kreise der Kette befindet, vorausgesetzt nämlich, daſs die Stärke des galvanischen Stromes in beiden Fällen dieselbe sey, was durch eine, dem eingeführten Leitungswiderstande der Spirale entsprechende Vergröſserung der Elektromotoren bewirkt werden muſs.

IX. *Ueber die Oeltropfen, die in den Fortpflanzungskörpern der Pilze enthalten sind.*

Diejenige Klasse der Pilze, die fast alle efsbaren und giftigen Arten enthält (Hymenomyceten), zerfällt in zwei sehr natürliche Abtheilungen. Bei der einen stehen, wie ich zuerst nachgewiesen zu haben glaube [1]), immer vier sehr kleine gestielte Sporen (Keimkörner) auf einem freistehenden Träger; bei der anderen, zu der die Morcheln gehören, sind die Sporen durchschnittlich etwa fünf Mal so grofs, etwa 0,0015 Par. Zoll, und es liegen immer acht hinter einander in einem Schlauche eingeschlossen. Bei dieser Abtheilung hat schon Hedwig bemerkt, dafs die meist eyförmigen Keimkörner noch einen oder mehrere kugelförmige Körper enthalten, deren Zahl bei den einzelnen Arten sehr constant ist. Sie werden von namhaften Botanikern für die wahren Sporen gehalten, und Fries, dieser grofse Pilzkenner, der sie Sporidiolen nennt, nimmt sie, ihrer Beständigkeit wegen, bei der systematischen Anordnung häufig mit zu Hülfe. Am häufigsten findet man zwei solche Kügelchen in jeder Spore, und zwar von einander entfernt nach den Enden zu, fast eben so häufig ein grofses in der Mitte, seltner und vielleicht nur als Anomalie drei, von denen das gröfste die Mitte einnimmt, oder noch mehrere. Bei meinen Untersuchungen über die Entstehung der Sporen, sah ich die doppelten Sporidiolen zuweilen fast unmerklich klein an ihrer bestimmten Stelle auftreten, in anderen Fällen entstanden sie durch Verschmelzung einer ganzen Gruppe

1) S. Froriep's Notizen, No. 1090, October 1836. Indessen ist diese an sich leichte Entdeckung, wie es scheint, fast gleichzeitig von Leveillé, Phoebus, Corda u. A. gemacht worden.

kleinerer Kügelchen. Nicht selten habe ich sie, und noch häufiger die einzelnen Sporidiolen, in abgemessenen Entfernungen im Schlauch gesehen, ehe man eine Spur der Sporen selbst bemerken konnte.

Bis vor einigen Jahren schien die Existenz dieser Sporidiolen auf die morchelartigen Pilze beschränkt zu seyn, seitdem haben aber mehrere, mit guten Mikroskopen bewaffnete Beobachter in den kleinen Sporen der meisten übrigen Abtheilungen ähnliche Körperchen gefunden. Sie sind seltener, wie in den dunkel gefärbten Sporen von *Agaricus campestris*, *A. comatus* u. a., oval, wo sie sich immer durch blasse Färbung auszeichnen. Ich habe sie beim Champignon durch Verschmelzung von 5 bis 8 Kügelchen entstehen sehen. In der Regel sind sie sphärisch, und verhalten sich durch Zahl, Anordnung und Größenverhältniß zur Spore, den Sporidiolen so analog, daß ihre Identität nicht zu bezweifeln steht. Man kann auch wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sie bei allen Pilzsporen vorkommen, da man sie bei den meisten Gattungen und vielen Arten schon gefunden hat. Ich habe sie z. B. in den großen Sporen einer Schimmel-Art (*Mucor fusiger?*) ausgezeichnet schön gesehen.

Diese Sporidiolen nun sind nichts anderes als Tröpfchen eines fetten Oels! Ihre genaue Kugelform, ihre scheinbare Indifferenz beim Keimen der Sporen und ihr eigenthümliches Lichtbrechungsvermögen, brachte mich auf die Vermuthung einer Flüssigkeit, wobei ich jedoch zuerst an Luftblasen dachte. Beim Pressen der Sporen mehrerer Peziza-Arten, z. B. von *Peziza Macropus*, sah ich denn auch die Sporidiolen verschwinden und in Gestalt kleinerer oder größerer Kügelchen an der Außenseite der Sporen wieder erscheinen. Die intensive braungelbe Färbung dieser Kügelchen bei Sporen, die man vorher mit Jodine gefärbt hatte, und ihre Auflösung in Alkohol bewies, daß die Flüssigkeit nicht Luft, sondern

ein

ein Oel war. Sehr schwierig ist die Entscheidung der Frage, ob dieses Oel ein fettes oder ein ätherisches sey. Alle Reagentien geben bei so kleinen Quantitäten unsichere, quantitative Resultate, und selbst die Papierprobe läſst im Stiche, da ich bei allen Papiersorten unter dem Mikroskop kleine durchscheinende Stellen, wie Oelflekken aussehend, finde. Ich hoffe indessen, daſs folgender indirecter Beweis, so wie die älteren Analysen von Braconnot u. A. genügen werden, um das gefundene Oel als fettes anzuerkennen. Preſst man ein Stückchen des Hymenium (der Keimschicht) von einem getrockneten Pilze auf Briefpapier zwischen zwei Glasplatten, so entsteht augenblicklich ein Oelfleck auf dem Papier. Ich darf nicht übergehen, daſs auch die übrigen Theile der Pilze, so behandelt, oft Spuren von Oel zeigen; allein das Mikroskop zeigt auch an vielen Stellen die Anwesenheit einer heterogenen Flüssigkeit, mitunter in so deutlichen Tröpfchen, daſs sie, selbst von guten Beobachtern, für Sporen gehalten worden sind. (Vergl. Ruthe's Flora der Mark, 2te Aufl. S. xxv Taf. II. f. 1*a*.) Daſs indessen der gröſste Oelvorrath in den Sporen sich befindet, geht daraus hervor, daſs das Hymenium um so mehr Oel giebt, je gröſser nach Verhältniſs die Sporidiolen sind, wie z. B. bei *Peziza Macropus*, *Agaricus laccatus* etc.

Jedenfalls ist als erwiesen anzunehmen, daſs die Pilzsporen sehr häufig, wenn nicht immer, Oel enthalten. Wenn man weiſs, wie einfach die Pilze organisirt sind, so kann man sich der Ansicht nicht erwehren, daſs alles, womit die haushälterische Natur sie ausgestattet hat, zu den unentbehrlichsten Bedingungen jeder Organisation gehört. Es lieſsen sich wohl wichtige allgemeine Folgerungen aus der angegebenen Thatsache ziehen. Ich muſs mich jedoch begnügen hier anzudeuten, daſs mir die Existenz zweier heterogener Flüssigkeiten ein nothwendiges Requisit der Zellenbildung zu seyn scheint, und behalte mir vor, diese Hypothese in einer besonderen Abhand-

lung: »Ueber die physiologische Bedeutung des fetten Oels,« ausführlicher zu entwickeln.

Ascherson.

X. *Ueber die Bedeutung des Gesetzes der festen elektrolytischen Action für die Theorien vom Voltaismus.*

Gewifs wird kein Physiker verkennen, wie sehr das Faraday'sche Gesetz der festen elektrolytischen Action unsere Kenntnifs von der chemischen Wirksamkeit der Volta'schen Säule erweitert und geordnet hat; ich selbst habe mich zur Zeit der Entdeckung dieses Gesetzes unumwunden genug über die hohe Wichtigkeit desselben ausgesprochen, und finde auch jetzt noch keinen Anlafs, diesen Ausspruch irgendwie zurückzunehmen. Defsungeachtet habe ich nie die Meinung Derer theilen können, welche in diesem Gesetze eine Stütze, und zwar eine ganz vorzügliche, der chemischen Theorie des Voltaismus erblicken; ja ich mufs bekennen, dafs mir dieselbe immer etwas übereilt erschienen ist. Wo ist ein Grund, dafs das Gesetz nicht bestehen könnte, wenn der Strom der Säule von dem Contact der Metalle oder irgend einer anderen, vom Chemismus verschiedenen Ursache erzeugt würde? — Wer hat gezeigt, dafs das erwähnte Gesetz *nur allein* für den Volta'schen Strom gelte, *nicht* für elektrische Ströme aus irgend einer anderen Quelle? — Und doch hätte dieser Beweis vor allem erst geliefert werden müssen, wenn jene Meinung einigermafsen Haltbarkeit haben sollte.

Die Identität der wesentlichen Charaktere der Elektricitäten verschiedenen Ursprungs ist von Faraday durch eine so grofse Anzahl überzeugender Thatsachen

nachgewiesen worden, dafs es gewifs eine höchst merkwürdige Anomalie seyn würde, wenn der Volta'sche Strom in Bezug auf das elektrolytische Gesetz irgend etwas vor den anderen Strömen voraus hätte. Mir ist diefs immer so unwahrscheinlich erschienen, dafs ich sogar Versuche in dieser Beziehung für ganz überflüssig gehalten habe. Indefs, da ich noch ganz neuerdings ersehe, dafs nicht alle Physiker so denken, so will ich es hier unternehmen, die obigen Gründe durch einen experimentellen Beweis zu verstärken, den man hoffentlich genügend finden wird. Das Mittel dazu liefert uns einfach Faraday's grofse Entdeckung der Magneto-Elektricität.

Ich habe den Strom einer Saxton'schen Maschine durch zwei mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Becher geleitet, und das an der negativen Platinplatte in jedem Becher sich entwickelnde Wasserstoffgas in einer genau getheilten Glasröhre aufgefangen. Ich kann versichern, dafs die Gasmengen in den beiden Röhren genau einander gleich waren, so genau, wie sie bei früherer Anstellung des ähnlichen Versuches mit der Volta'schen Säule nur immer von mir erhalten wurden. Auch habe ich den Versuch oft genug, und bei verschiedener Dauer und Intensität des Stromes wiederholt, um seines Resultates sicher zu seyn; variirt habe ich ihn nicht weiter, weil er mir schon in seiner jetzigen Gestalt volle Gewifsheit zu geben scheint, dafs, wenigstens bei allen wäfsrigen Lösungen, die durch einen und denselben magneto-elektrischen Strom zerlegten Quantitäten verschiedener Substanzen im Verhältnifs der Aequivalente stehen, da Zersetzungen in solchen Lösungen immer als ursprünglich von der Zersetzung des Wassers bedingt angesehen werden können. Die schwierigeren, und doch wenig mehr beweisenden Versuche mit geschmolzenen Salzen will ich geschickteren Händen überlassen.

Wenn schon magneto-elektrische Ströme, wie die

D.

A

A

M

P

C

R

2.

Wasserstoffga

Zink { - El
Zn

On

5.

Zn . OH . OH . OH . OH . (

6.

Zn . HO . HO . HO . HO . (





SEP 11 1940

